(19) 世界知的所有権機関 国際事務局





(43) 国際公開日 2006 年8 月17 日 (17.08.2006)

(10) 国際公開番号 WO 2006/085690 A1

(51) 国際特許分類:

G02B 5/128 (2006.01) **B32B** 5/16 (2006.01)

B32B 7/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2006/302790

(22) 国際出願日:

2006年2月10日(10.02.2006)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2005-35231 2005 年2 月10 日 (10.02.2005) JP

- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本カーバイド工業株式会社 (NIPPON CARBIDE KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1088466 東京都港区港南二丁目11番19号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野村 太 (NO-MURA, Futoshi) [JP/JP]; 〒9393551 富山県富山市水橋中村802-5 カーサ・エクセレント202 Toyama (JP). 三村育夫 (MIMURA, Ikuo) [JP/JP]: 〒9370061 富

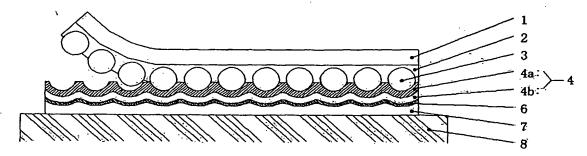
山県魚津市仏田3700-5 Toyama (JP). 中沢 広樹 (NAKAZAWA, Hiroki) [JP/CN]; 浙江省杭州市蕭山経 済技術開発区 橋南区鴻達路99号地 恩希愛(杭州)化 工有限公司内 Zhejiang (CN).

- (74) 代理人: 小田島 平吉, 外(ODA,JIMA, Heikichi et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 1 5 号 日本自 転車会館 小田島特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

/続葉有/

(54) Title: RETROREFLECTION SHEET

(54) 発明の名称: 再帰反射シート



(57) Abstract: An encapsulated lens type retroreflection sheet comprising at least a large number of micro glass balls (3), a light-transmitting resin holding layer (2) for holding the glass balls (3), a mirror reflection layer (6) for reflecting incident light, at least one focal point formation layer (4) of light-transmitting resin arranged between the glass balls (3) and the mirror reflection layer (6), and the mirror reflection layer (6), wherein an adhesive layer (7) is provided under the mirror reflection layer (6) of the retroreflection sheet to paste the sheet to a substrate (8) through the adhesive layer (7). The retroreflection sheet is characterized in that, when the retroreflection sheet is to be stripped from the substrate (8), delamination takes place between the focal point formation layer (4) and the glass balls (3) and/or the holding layer (2), or delamination takes place between focal point formation layers or between the focal point formation layer (4) and the mirror reflection layer (6), and/or the focal point formation layer (4) is broken and retroreflection performance is damaged or lost.

(57) 要約: 少なくとも、多数の微小ガラス球(3)、該ガラス球(3)を保持する光透過性の樹脂からなる保持層(2)、入別した光を反射する鏡面反射層(6)、該ガラス球(3)と該鏡面反射層(6)の間に設置された少なくとも一層の光透過性の樹脂からなる焦点形成層(4)、および該鏡面反射層(6)からなる封入レンズ型再帰反射シートにおいて、更に該再帰反射シートの鏡面反射層(6)の下部に接着剤層(7)を設け、該接着剤層(7)を介して基材(8)に貼着される該再帰反射シートであって、上記の再帰反射シートを該基材(8)から剥離しようとすると、該焦点形成層(4)が、該ガラス球(3)および/または該保持層(2)と層間剥離するか、又は焦点形成層間又は焦点形成層(4)と鏡面反射層(6)の間で、層間剥離するかおよび/または該焦点形成層(4)が破壊し、それによって、再帰反射性能が損傷ないし喪失するように構成されていることを特徴とする再帰反射シートを提供する。

, **\$**10.

1 -

V 009580/900



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

一 国際調査報告書

明細書

再帰反射シート

技術分野

本発明は新規な構造を有する改竄防止効果を示す再帰反射シートに関する。

- 5 詳しくは、例えば図4に示すように少なくとも、多数の微小ガラス球(3)、該ガラス球(3)を保持する光透過性の樹脂からなる保持層(2)、入射した光を反射する鏡面反射層(6)、該ガラス球(3)と該鏡面反射層(6)の間に設置された少なくとも一層の光透過性の樹脂からなる焦点形成層(4)、および該鏡面反射層(6)からなる封入レンズ型再帰反射シートにおいて、更に該再帰反射シートの鏡面反射層(6)の下部に接着剤10層(7)を設け、該接着剤層(7)を介して基材(8)に貼着される該再帰反射シートであって、上記の再帰反射シートを該基材(8)から剥離しようとすると、該焦点形成層(4)が、該ガラス球(3)および/または該保持層(2)と層間剥離するかおよび/または該焦点形成層(4)が破壊し、それによって、再帰反射性能が損傷ないし喪失するように構成されていることを特徴とする再帰反射シートに関する。
- 15 また、例えば図11に示すように少なくとも、多数の微小ガラス球(3)、該ガラス球(3)を保持する光透過性の樹脂からなる保持層(2)、入射した光を反射する鏡面反射層(6)、該ガラス球(3)と該鏡面反射層(6)の間に設置された光透過性の焦点形成層(4)、および該鏡面反射層(6)の下部に設けられた接着剤層(7)を介して基材(8)に貼着される再帰反射シートにおいて、該焦点形成層(4)が少なくとも二層の焦急形成層(4a、4b、・・・)からなり、ガラス球(2)及び保持層(3)に接していない焦点形成層の少なくとも一層が含シリコン化合物層であり、該再帰反射シートを該基材から剥離を試みた際に、該含シリコン化合物を含む焦点形成層と接する層との間で層間剥離するかおよび/または含シリコン化合物を含む少なくとも一層の焦点形成層が破壊し、それによって、再帰反射性能が損傷ないし喪失するように構成されていることを特徴とする再帰反射シートに関する。

道路標識、工事標識等の標識類、自動車やオートバイ等の車両のナンバープレート類、 衣料、救命具等の安全資材類、看板等のマーキング、各種の認証ステッカー類、可視光、 レーザー光あるいは赤外光反射型センサー類に用いる反射板等において有用な改竄防止効

果を示す再帰反射シートに関する。

5

詳しくは、本発明は各種の認証ステッカー類等に用いる再帰反射シートに関して、一旦 基材に貼付した再帰反射シートを引き剥がして他に転用しようとした際に、該再帰反射シートに脂環式ポリオレフィン樹脂またはアクリル樹脂、セルロース誘導体、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキッド樹脂、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂またはそれらの混合物からなる焦点形成層が設けてあるために、ガラス球と焦点形成層が分離するために、再帰反射性能を喪失するので、再帰反射シートとして、転用することを不可能とすることを目的とする。(以下、改竄防止効果または再剥離防止効果とも言う。)

10 さらに詳しくは、長期の高温下での使用にも耐えて改竄防止効果を安定的に維持することができる反射型ステッカーに用いることのできる再帰反射シートの提供を目的とする。 背景技術

以下に、本願発明者らが知りえる本願発明に関する先行技術を特許文献1-9として記載し、それらの先行技術について詳細に記述する。

15 【特許文献1】EP0102818A2号公報

【特許文献2】特許第3224040号

【特許文献3】WO97/30363号公報

【特許文献4】特開2000-265012号公報

【特許文献5】WO99/55791号公報

20 【特許文献 6】 WO 9 7 / 4 4 7 6 9 号公報

【特許文献7】特開2003-29012号公報

【特許文献8】WO01/02883号公報

【特許文献9】EP1225554A1号公報

25 従来より、入射した光を光源に向かって反射する再帰反射シートはよく知られており、 その再帰反射性を利用した該シートは上記に記載した利用分野で広く利用されている。と くに、再帰反射シートを各種の認証ステッカー類に採用することが近年増加してきている。 上記の再帰反射シートには、鏡面反射層が設置された微小ガラス球を用いた封入レンズ

型再帰反射シートがよく知られている。封入レンズ型再帰反射シートは、例えば、ベリスレのEP0102818A2号(特許文献1)に詳しく開示されている。

このような封入レンズ型再帰反射シートの構成は図1に示されるように表面層(1)、 微小ガラス球からなる不連続なガラス球(3)、該ガラス球(3)を保持する保持層(2)、入射した光を反射する鏡面反射層(6)、ガラス球(3)と鏡面反射層(6)の間に 設置された一層の焦点形成層(4)、および接着剤層(7)からなる。

5

10

15

20

25

表面層(1)および保持層(2)を構成する樹脂としてはアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、その他のポリエステル樹脂、ブチラール樹脂、塩化ビニル樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、フッ素樹脂等が従来より用いられてきた。衣料、救命具等の安全資材類などの柔軟性を必要とする用途においては破断時のシートの伸びが40%以上であるような柔軟な樹脂、たとえば、塩化ビニル樹脂、ウレタン樹脂などが用いられているが、これらの樹脂は耐侯性、耐久性が比較的乏しいという欠点があった。

一方、道路標識、工事標識等の標識類、自動車やオートバイ等の車両のナンバープレート類などの耐久性を必要とする用途においては、アクリル樹脂、アルキッド樹脂やポリエステル樹脂などが好ましい。このような耐久性のよい樹脂は比較的柔軟性にかけており、破断時の伸びが36%以下であるような再帰反射シートが用いられている。

また、焦点形成層(4)に用いられる樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ブチラール樹脂、アセタール樹脂、アルキッド樹脂などが用いられている。これらの樹脂は上記の保持層(2)や鏡面反射層(6)との密着性のよい樹脂であり、再帰反射シートの耐侯性、耐久性を改善する。このような樹脂を焦点形成層(4)に用いた再帰反射シートは通常シートを構成する各層の間での剥離は生じない。

また、焦点形成層(4)が2層から成る再帰反射シートも知られている。藤野らによる 日本国特許第3224040号(特許文献2)には、本発明を説明する図2に示されるような、焦点形成層(4a)と焦点形成層(4b)の両者をあわせもつ封入レンズ型再帰反射シートが開示されている。いずれの層もアクリル樹脂が用いられているが、用いたアクリル樹脂としては異なった構造をもった樹脂が用いられている。

さらに、認証ステッカーなどに用いる樹脂シートへの改竄防止効果の付与に関しては様々な提案がなされている。

西島の特開2000-265012号(特許文献4)には、環状オレフィン系重合体からなる職別ラベル用フィルムが記載されている。上記環状オレフィン系重合体からなる樹脂層を少なくとも1層有する多層フィルムであってもよいことが記載されており、この、識別ラベル用フィルムは易破断性に優れるので、識別ラベルとして用いたとき、外部から力を加えると容易に引裂かれるので、転用防止に効果を発揮する。また、この識別ラベル用フィルムは、多くの有機溶剤に容易に溶解するので、識別ラベルに記載された内容を溶剤で修正することができず改竄防止の効果を有する。さらに、製品や部品に貼着された識別ラベルを溶剤で完全に溶解除去できるので、リサイクルが容易である。しかしながら、上記の特許文献4に記載の技術はシートの易破断性を利用しているが、隣接する層との間の界面剥離を容易にすることにより改竄を示す技術は開示されていない。さらに、この識別ラベル用フィルムには、再帰反射に関する記載はなく、再帰反射シートの剥離改竄、転用を試みた際に、ガラス球と焦点形成層が分離して再帰反射性能を損傷ないし喪失することに関する開示はない。さらに、該環状オレフィン系重合体は結晶性が高く透明性にかけるために焦点形成層に用いるには適していない。

10

15

20

25

さらに、再帰反射シートの改竄防止に関しても、様々な技術が提案がなされている。 FaykishらによるWO97/30363号(特許文献3)、JungらによるWO99/55791号(特許文献5)、CleckelらによるWO97/44769号(特許文献6)には偽造防止シートであって再帰反射層を有する偽造防止再帰反射シートが開示されている。しかしながらこれらの文献に開示された偽造防止再帰反射シートは、再帰反射層とは別に独立して偽造防止層が設けられているため、破壊層(剥離層)で破壊(剥離)したとしても再帰反射機能を持つ層はそのまま残存し、場合によっては容易に再帰反射層を再使用することが可能であった。

和田らの特開2003-29012号(特許文献7)には、反射基板層と、この層と平行な方向に延伸可能な延伸層と、前記反射基板層の表層側に配置された透明微小球とを含むことを特徴とする再帰反射体が記載されている。しかしながら、この再帰反射体は、延伸層により再帰反射性を失わせるものであり、容易に破壊される層に関する記載や破断時の伸びが36%以下の硬いシートの改竄防止に関しては開示されていない。

BaconによるWOO1/02883号(特許文献8)には再帰反射シートにおける 反射層と接する粘着材層にオルガノファンクショナルカップリング剤を含有させることに より剥離可能な新規な再帰反射シートを供給することが記載されている。しかしながら、 上記特許に記載の技術では剥離した際に、反射層は微小ガラス球の側に残留してシートの 再帰反射性能は維持されるために、新たに粘着剤層を積層すれば再使用可能なために改竄 防止という観点では好ましくない。

5

PetraらはEP1225554A1号(特許文献9)において、A tamper -indicating article for attachment to a surface of a substrate comprises (a) a r 10 etroreflective sheet and (b) an adhesive layer, wherein said retroreflective shee t comprises a reflective layer, a non-si licone-based release layer adjacent to s aid reflective layer, and a layer of len 15 ses overlying said release layer and positioned in optical connection with said reflective layer so as to produce retror eflection; and wherein the article exhib its an interlayer cohesive failure at th 20 e release layer of the retroreflective heet when an attempt is made to remove he article from the substrate surface. レーム1参照)を開示している。

しかしながら、Petraらは上記特許文献9において、リリース層(5)としてポリ 25 エステル樹脂、ポリアクリレート樹脂およびそれらの混合物からなる群より選択される材料を好適な態様として例示しているが、どのようなポリエステル樹脂やポリアクリレート樹脂が改竄防止効果に優れているかは記載されておらず、特許文献2に記載の藤野特許に記載の2層の焦点形成層を持った再帰反射シートとなんら異ならない。

また例示されたポリエステル樹脂、ポリアクリレート樹脂およびそれらの混合物は、樹脂骨格のなかにエステル基などの極性基が多量に存在するために、特にアルミニウムなどの鏡面反射層との接着性が経時変化や熱履歴などにより、接着性が高くなるという欠点がある。

- 5 また、層間破壊を起こす位置は反射層(6)とリリース層(5)との界面でありレンズ層(ガラス球)に焦点形成層が残留する。このような形態で剥離された表層は、たとえば、アルミニウムペイントを塗布したり、銀やアルミニウムなどを再メッキあるいは蒸着処理することにより再帰反射性を復元することが可能であるから、改竄防止効果は完全であるとは言いがたい。
- 10 さらに、Petraらの上記の発明における再帰反射シートの破断時における伸びは実質的に40%以上、具体的に開示された実施例においては塩化ビニル樹脂を用いた86%の一種類のみである。前記に説明したような理由により、このような柔軟性の高い樹脂、たとえば、塩化ビニル樹脂、ウレタン樹脂などの樹脂は耐侯性、耐久性に比較的乏しいという欠点があり、道路標識、工事標識等の標識類、自動車やオートバイ等の車両のナンバープレート類などの耐久性を必要とする用途には適さない。

発明の開示

20

上記の再帰反射シートを用いた各種の認証ステッカー類等は夜間における視認性に優れていることから、特に車両に貼付する反射型認証ステッカーとしての用途が増大している。 たとえば、サードプレートと呼ばれるステッカーにはナンバープレートにある車両番号と同じ番号が印刷されており、このサードプレートを車両の窓の内側に貼ることにより車外に設置されているナンバープレートの盗難防止に役立っている。

また、所謂バリデーションステッカーと呼ばれサードプレートと同様に車両の窓に貼付する車両税納入の証書ステッカーにも再帰反射シートの用途が増大している。

さらに、車両以外の用途においても、通常の紙やプラスチックシートを用いたステッカ 25 一やホログラム層を設置したステッカーと異なり、非常に複雑な構成を持っている再帰反 射シートは入手や偽造がしにくいという理由で認証ステッカーなどに用いる場合が多い。

しかしながら、上記用途に用いられる認証ステッカーを貼りつけられた場所から剥ぎ取り、他に用いる改竄、転用行為が発生しており、重大な問題となっている。

本発明は、上記に述べた再帰反射シートの優れた特性を生かしつつ、一旦貼りつけた認証ステッカーを剥ぎ取ると、明らかに剥ぎ取ったことが明らかに認識できるような改竄防止効果または再剥離防止効果を示す認証ステッカーに用いることのできる再帰反射シートの提供にある。

- 5 また、上記のような再帰反射式の認証ステッカーを車両のガラス窓や車体などに設置した場合に、太陽光にさらされて高温となると、たとえ改竄防止層が設置されていたとしても、長期間の使用の後に改竄防止層の作用が低下するという問題が生じやすかった。本発明は、この様な長期の高温下での使用にも耐えて安定的な改竄防止効果を示す認証ステッカーに用いることのできる再帰反射シートの提供にある。
- 10 さらに、道路標識、工事標識等の標識類、自動車やオートバイ等の車両のナンバープレート類などの耐久性を必要とする用途においてはアクリル樹脂、アルキッド樹脂やポリエステル樹脂などが好ましく用いられており、このような耐久性のよい樹脂は比較的柔軟性にかけており、破断時の伸びが36%以下である。本発明は、破断時の伸びが36%以下であり耐侯性、耐久性の優れた樹脂を用いた改竄防止効果を示す再帰反射シートを提供することができる。

まず、本発明の第一の態様による新規な構造を有する改竄防止効果を示す再帰反射シートに関して説明する。

本発明に用いることの出来る封入レンズ型再帰反射シートの構造の一例としては表面層、 多数の微小ガラス球、該ガラス球を保持する保持層、入射した光を反射する鏡面反射層、 20 ガラス球と反射層の間に設置された少なくとも一層の焦点形成層、および接着剤層からな る。ガラスなどの表面に内部から接着する用途では接着剤層は表面層の上に設置するこ とも出来る。

表面層(1)および保持層(2)を構成する樹脂としてはアクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、その他のポリエステル樹脂、ブチラール樹脂、塩化ビニル樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、ビニルエーテル樹脂、フッ素樹脂等の光透過性の熱可塑性樹脂が従来より好ましく用いられてきた。また、衣料、救命具等の安全資材類など柔軟性の必要な用途においては破断時のシートの伸びが40%以上であるような柔軟な樹脂、たとえば、塩化ビニル樹脂、ウレタン

樹脂などが好ましく用いられているがこれらの樹脂は耐侯性、耐久性に比較的乏しいとい う欠点があった。

本発明の再帰反射シートの接着剤層 (7) に採用できる樹脂の例としては、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、天然ゴム、合成ゴム、ビニルエーテル樹脂などをあげることが出来るが、これらに限定されるものではない。このなかでも、特にアクリル樹脂が好ましい。

5

本発明の再帰反射シートに採用できる鏡面反射層の例としては、アルミニウム、銀、ニッケル、銅などをあげることが出来るが、これに限定されるものではない。このなかでも、シート外観が明るいことから特にアルミニウムが好ましい。

- 10 本発明における再帰反射シートは、少なくとも、多数の微小ガラス球(3)、該ガラス球(3)を保持する光透過性の樹脂からなる保持層(2)、入射した光を反射する鏡面反射層(6)、該ガラス球(3)と該鏡面反射層(6)の間に設置された少なくとも一層の光透過性の樹脂からなる焦点形成層(4)、および該鏡面反射層(6)からなる封入レンズ型再帰反射シートにおいて、更に該再帰反射シートの鏡面反射層(6)の下部に接着剤層(7)を設け、該接着剤層(7)を介して基材(8)に貼着される該再帰反射シートであって、上記の再帰反射シートを該基材(8)から剥離しようとすると、該焦点形成層(4)が、該ガラス球(3)および/または該保持層(2)と層間剥離するかおよび/または該焦点形成層(4)が破壊し、それによって、再帰反射性能が損傷ないし喪失するように構成されていることを特徴とする再帰反射シートである。
- 20 設置する焦点形成層(4a)の厚さは適宜決定できるが、たとえば、 $0.1\sim30\mu$ m、 更に好ましくは、 $0.1\sim10\mu$ mである。厚みが 0.1μ m未満では、剥離が不完全な ものとなり好ましくない。また、厚みが 30μ m超では、再帰反射性能が低下したり、基 材への接着前に焦点形成層での剥離が発生したり、輸送や保管中に焦点形成層での剥離が 発生しがちとなり好ましくない。
- 25 また、2層以上の焦点形成層を設置する場合には、用いる微小ガラス球の大きさに応じて各焦点形成層の厚みの合計が20~40μmにすることが十分な再帰反射性能を達成するために必要である。焦点形成層(4)を厚く形成する場合、例えば厚みの合計が20μmを超える時には同じ樹脂であっても2回以上(4a、4b、・・・)に分けて塗布乾燥

することができる。塗布に用いる樹脂溶液の粘度や塗工条件にもよるが、1回の塗工量を 減らすことにより、発泡の危険性を減らすことができるし、微小ガラス球の曲率に平行に 近い状態で焦点形成層が得られ、優れた輝度が得られるので好ましい。なお、焦点形成層 (4 a) はガラス球 (3) および/または保持層 (2) に接する焦点形成層である。

5 各焦点形成層を設置する方法としては、コーティング法、印刷法、ラミネート法あるい はスプレー法などを適宜採用することができる。特に、本発明による焦点形成層を部分的 に設置する場合には印刷法が好ましい。

本発明の焦点形成層(4)に用いることの出来る化合物としては、ポリマーでもプレポリマーでも良く、脂環式ポリオレフィン樹脂または脂環式アクリル樹脂、セルロース誘導体、シリコン系化合物、フッ素系樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂またはそれらの混合物が好ましく、破壊形態に応じて適宜選択する。

10

15

本発明の好ましい脂環式ポリオレフィン樹脂は主鎖に脂環式構造を持つものであり、シクロペンタン系樹脂としては、シクロペンタン系樹脂(化学式1a)、ビシクロペンタン系樹脂(化学式1b)、シクロペンタノルボルネン系樹脂(化学式1c)であり、また、ビニルシクロペンタン系樹脂としては、ビニルシクロペンタン系樹脂(化学式2a)、ビニルシクロペンタノルボルネン系樹脂(化学式2b)であり、またはシクロヘキサジエン系樹脂(化学式3a)、シクロヘキサン系樹脂(化学式3b)であり、

$$(1a)$$

$$(R_1)_p$$

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & CH_{\overline{2}}CH_{\overline{2}} \\
\hline
 & R_{\overline{2}}R_{\overline{3}}
\end{array}$$
(2a)

$$\begin{array}{c|c} \hline \\ \hline \\ \hline \\ R_2 \\ R_3 \\ \end{array} \text{CH}_{\overline{2}} \text{CH}_{\overline{2}} \\ \end{array}$$
 (2b)

 $(R_1, R_2, R_3, R_4, 及びR_5$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、シアノ基、シクロヘキシル基、またはアルキルカルボキシレート基であり、n は数平均重合度を示す)

通常、シクロペンタン系樹脂(化学式1a)はノルボルネン、ジシクロペンタジエンおよびテトラシクロドデセンなどのシクロオレフイン類を、タングステン、モリブデンなどの遷移金属化合物とアルキルアルミニウムからなるメタセシス触媒を用いて開環重合することによって得られる中間重合物を水素添加によって二重結合を飽和して得られる。市販の製品としては日本ゼオン株式会社製のゼオネックスを用いる事ができる。

5

10

15

20

上記のシクロペンタン系樹脂(化学式 1 a)の置換基 R_1 は水素原子、シクロヘキシル基であることが特に好ましい。二つの置換基が水素原子であるような構造においては、結晶性が増加して透明性が低下する傾向がある。置換基 R_1 が水素原子、シクロヘキシル基の場合には非晶性ポリマーとなり透明性が向上するために、本発明の該焦点形成層(4 a)に用いるには特に好ましい。

本発明の焦点形成層 (4) に用いられる樹脂としては、通常、ビニルシクロペンタン系樹脂 (化学式2a) およびビニルシクロペンタノルボルネン系樹脂 (化学式2b) は、ノルボルネンとメチルメタクリレートによって得られるメタクリル基を側鎖に持つノルボルネン誘導体をタングステンーアルミニウム化合物を組み合わせた触媒を用いて開環重合させて得られる中間化合物を水素添加によってビニル基を飽和することにより得られる。この様な化合物は、エステル基構造を持つので再帰反射シートを構成する他の樹脂層や反射層との密着性が比較的高い傾向がある。市販の製品としては、JSR株式会社製のARTONをあげる事ができる。

このビニルシクロペンタン系樹脂(化学式2 a)およびビニルシクロペンタノルボルネン系樹脂(化学式2 b)の置換基 R_2 及び R_3 は水素原子(-H)、メチル基($-CH_3$)、シアノ基(-CN)、メチルカルボキシレート基($-COOCH_3$)、エチルカルボ 25 キシレート基($-COOC_2H_5$)、シクロヘキシルカルボキシレート基($-COO(c-C_6H_5)$)、n-ブチルカルボキシレート基($-COO(n-C_4H_9)$)を用いる事が透明性や屈折率などの光学的特性、耐熱性の点および隣接する層との密着性を調整するうえで特に好ましい。

さらに、シクロヘキサジエン系樹脂(化学式3a、3b)は1,3-シクロヘキサジエン樹脂、シクロヘキサン樹脂であることが特に好ましい。これらのシクロヘキサジエン系ポリマーはアルキルリチウムとアミン化合物からなる触媒を用いて1,3-シクロヘキサジエンをリビングアニオン重合することによって得られる。特に、1,3-シクロヘキサジエン樹脂は耐熱性の面から特に好ましい。

本発明の焦点形成層(4)を構成する脂環式アクリル樹脂としては、アクリルのエステル部分に脂環構造をもつものであり、焦点形成層(4)を構成する脂環式アクリル樹脂は化学式(4)で示される脂環式アクリル樹脂

$$\begin{array}{c|c}
-\left[-CH_{2} \stackrel{R_{6}}{c} & \\
\stackrel{l}{c} & \\
\hline{C} & \\
0 & \\
\end{array}\right]_{n} \\
C & \\
C & \\
C & \\
\end{array} (4)$$

(R₆は水素原子、メチル基、R₇はシクロヘキシル基、下記化学式(4-1)、又は化学式(4-2)で示される基を示す)

が好ましい。

5

脂環式アクリル樹脂はメタクリル酸エステル系ポリマー(化学式4)特にトリシクロデシルメタクリレートとメチルメタクリレートの共重合体が好ましく、市販の製品としては日立化成株式会社製のオプトレットを用いる事ができる。さらに、耐熱性の高いベンジルメタクリレート、トリシクロデカニエルメタクリレートとメチルメタクリレートの共重合体も用いる事ができる。

本発明における焦点形成層 (4) を構成する樹脂として用いられるセルロース誘導体は、 20 セルロースアセテート(以下CAともいう)、セルロースアセテートプロピオネート (

以下、CAPともいう)またはセルロースアセテートブチレート(以下、CABともいう)のいずれかまたはそれらの混合物であることが好ましい。これらのセルロース誘導体は、透明性が良くガラス球や樹脂との密着性も弱く、剥離した際には、ガラス球または保持層との層間剥離および/または凝集破壊により剥離して再帰反射性能を損傷ないし喪失させることができる。市販の製品としてはイーストマンケミカル社製のCABを用いる事ができる。

また、本発明において焦点形成層(4)を形成する化合物としては、フェニルメチル系シリコーンレジンやメチル系シリコーンレジンなどのシリコーン系樹脂、あるいは変性もしくは非変性のシリコーンワニスのいずれかまたはそれらの混合物であることが好ましい。これらのシリコーン系化合物はガラス球や樹脂との密着性が適度であり、剥離した際には、ガラス球または保持層との層間剥離および/または凝集破壊により剥離して再帰反射性能を損傷ないし喪失させることができる。市販の製品としては、東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製のシリコーンコーティング剤を用いることができる。

10

· 15

25

焦点形成層(4)を形成するのに用いられるフッ素系樹脂は、長鎖のフッ化アルキル基と反応基を有する反応性有機フッ素化合物が好ましい。これらのフッ素化合物は塗工することでフッ素の薄膜を形成し、ほかの樹脂層と層間剥離して再帰反射性能を損傷ないし喪失させることができる。市販の製品としては、旭硝子株式会社製のルミフロンを用いることができる。

ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ブチラール樹脂およびポリエステル樹脂は、分子量 20 を小さくすることで、凝集破壊しやすくすることができ、凝集破壊層として用いることが できるほか、焦点形成層を2層以上設置する時には、破壊性および/または剥離性を持た ない層として形成することもできる。

これらの樹脂で破壊および/または剥離性をもたない焦点形成層を形成することは、再 帰反射シートを安価で製造することができるので好ましく、また、基材への接着前に焦点 形成層での剥離が発生したり、輸送や保管中に焦点形成層での剥離が発生したりするのを 防ぐことができるので好ましい。

これらの該焦点形成層 (4) の形成に用いることのできる樹脂は、剥離が生じやすいように、適宜、分子量や架橋密度などを調節することが好ましい。

適切な分子量の範囲としてはスチレン換算重量分子量で1,000~100,000、 好ましくは、5,000~50,000である。該焦点形成層(4)と該ガラス球(3) および/または該保持層(2)との間の層間剥離が生じるような焦点形成層(4)の分子 量は10,000~100,000、好ましくは50,000~100,000であり、

5 該焦点形成層(4)の破壊によって剥離するが生じるような焦点形成層(4)の分子量は 1,000~5,000好ましくは1,000~3,000であるが分子構造や重合方法 によって適宜調整されなければならない。

また、該焦点形成層 (4) を構成する樹脂に他の樹脂類を添加することにより隣接する層との接着力の調整や該焦点形成層の凝集力を低下させることも可能である。用いることの出来る添加樹脂としては、各種のセルロース化合物、例えばセルロースアセテートブチレート、および各種のワックス類、例えば脂肪族炭化水素系、脂肪酸エステル系、飽和脂肪族酸類、飽和アルコール系および金属石鹸を例示することができ、更に脂肪族炭化水素系のものとしては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスおよびフィッシャートロプスワックス等を例示でき、

10

15 脂肪酸エステル系のものとしては、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、蜜蝋およびキャンデリラワックスなど例示でき、飽和脂肪族酸類のものとしては、ステアリン酸およびモンタン酸などを例示でき、飽和アルコール系のものとしては、ステアリンアルコールおよびベヘニルアルコールなどを例示でき、金属石鹸としては、ステアリン酸カルシウムおよびステアリン酸亜鉛などを例示でき、これらのワックス類を添加量1~100重量部の範囲で加えることが出来る。

また、破壊の形態が該焦点形成層 (4) と隣接する層との界面で容易に剥離できるように、シリコン樹脂、フッ素樹脂などをそれぞれ単独にあるいは該焦点形成層 (4) に用いる樹脂に混合して用いることが出来る。

さらに、該焦点形成層 (4) には耐久性や耐候性を付与する目的で、紫外線吸収剤、酸 25 化防止剤および光安定剤を加えることが好ましい。

紫外線吸収剤の例としては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤がある。酸化防止剤の例としては、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤などがある。光安定剤の例として

は、ヒンダードアミン系光安定剤があげられる。

5

10

15

本発明における再帰反射シートは、少なくとも、多数の微小ガラス球 (3)、該ガラス球 (3)を保持する光透過性の樹脂からなる保持層 (2)、入射した光を反射する鏡面反射層 (6)、多数の該ガラス球 (3)と該反射層 (6)の間に設置された少なくとも一層の光透過性の樹脂からなる焦点形成層 (4)、および該鏡面反射層 (6)の下部に設置された接着剤層 (7)からなる封入レンズ型再帰反射シートにおいて、接着剤層 (7)を介して基材 (8)に貼着される該再帰反射シートであって、上記の再帰反射シートを基材 (8)から剥離しようとすると、該焦点形成層 (4)が、該ガラス球 (3)および/または該保持層と層間剥離するかおよび/または該焦点形成層 (4)が破壊し、それによって、再帰反射性能が損傷ないし喪失するように構成されていることを特徴とする再帰反射シートである。

図3に示されるように焦点形成層4の下層に鏡面反射層(6)に接するリリース層(5)を形成する態様では、剥離を起こす位置は鏡面反射層(6)と該剥離作用を有する樹脂層によって形成されたリリース層(5)との界面であるから、該ガラス球(3)に該焦点形成層(4)が残留する。このような形態で剥離された場合は、残留した焦点形成層(4)に、たとえば、アルミニウムペイントを塗布する、銀やアルミニウムなどを再びメッキする、あるいは蒸着処理することにより再帰反射性を復元することが可能であるから改竄防止効果は不十分である。

従って、改竄防止効果をより一層完璧にするには、図7のように該焦点形成層(4)を20 該ガラス球(3)および該保持層(2)に接するようにすることが重要である。このようにして設置された改竄表示性反射シートにおいては、本発明の再帰反射シートを基材(8)から剥離すると、該ガラス球(3)と該焦点形成層(4)が分離するか、または焦点形成層(4)自体が破壊するために、その後にたとえば、アルミニウムペイントを塗布したり、銀やアルミニウムなどを再びメッキあるいは蒸着処理しても再帰反射性がほとんど復元しないので剥離後の製品を再使用することが困難となる。

さらに、このような剥離後の改竄防止作用を達成するためには、前記の樹脂類を用いて 設置した該焦点形成層(4)と、該焦点形成層(4)と接する該ガラス球(3)および該 保持層(2)との剥離強度、および該焦点形成層(4)の破壊による剥離強度が、シート

を構成する他の層間の剥離強度および接着剤層と基材との剥離強度および他の層それぞれの凝集破壊による剥離強度より小さくなるように設計されなければならない。

通常このような剥離強度の測定は、JIS Z-0237に示される剥離強度測定法に基づいて測定される。

5 反射シートにおいては一般に、基材との接着を行う接着剤(粘着材)がもっとも剥離強度が小さくなるように設計されており、その剥離強度はたとえばアルミニウム基材の場合には5~20Newton/25mm(以下、NewtonはNで表す)である。

本発明に用いる該焦点形成層(4)を、例えば脂環式ポリオレフィン樹脂または脂環式 アクリル樹脂、セルロース誘導体、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリウレタン樹脂、

10 アクリル樹脂、アルキッド樹脂、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂またはそれらの混合物を用いて構成すると、ガラス球および/または保持層(2)の樹脂との剥離強度を小さくする事ができる。

本発明における該焦点形成層(4)と該ガラス球(3)または/および該保持層(2)との層間剥離強度または焦点形成層(4)の破壊による剥離強度は0.1~15N/25mmとなるように設計されるのが好ましい。

15

25

0. 1 N/25 mmを下回るような剥離強度の場合には、基材への接着前に該焦点形成層(4)での破壊が発生したり、輸送や保管中に該焦点形成層(4)の変形が発生しがちになり好ましくない。

また、15N/25mmを上回るような剥離強度の場合には、焦点形成層(4)の剥離 が生じにくく、接着層と基材との間の剥離が生じるので改竄防止の効果が現れない。

また、剥離強度が上記範囲内であっても、該焦点形成層(4)と該焦点形成層(4)と 接する該ガラス球および該保持層(2)との剥離強度、および該焦点形成層(4)の破壊 による剥離強度が、シートを構成する他の層間の剥離強度および接着剤層と基材との剥離 強度および他の層それぞれの凝集破壊による剥離強度より僅かに小さいだけでは剥離が困 難である。

所望の剥離を容易にするためには、該焦点形成層(4)と該焦点形成層(4)と接する該ガラス球(3)および該保持層(2)との剥離強度、および該焦点形成層(4)の破壊による剥離強度が、シートを構成する他の層間の剥離強度および接着剤層と基材との剥離

強度および他の層それぞれの凝集破壊による剥離強度より2N/25mm以上小さいことが好ましい。

本発明では、該焦点形成層(4)と接するガラス球(3)および該保持層(2)との界面での剥離強度、該焦点形成層(4)の破壊による剥離強度以外では、接着剤層(7)と基材層(8)との剥離強度が弱いので、該焦点形成層(4)と該ガラス球(3)および/または該保持層(2)の間の剥離強度、または、該焦点形成層(4)の破壊による剥離強度が、該再帰反射シートの基材(8)に対する剥離強度よりも2N/25mm以上小さいことが好ましい。

本発明における再帰反射シートに設置される該焦点形成層(4)に用いる樹脂が、脂環式ポリオレフィン樹脂または脂環式アクリル樹脂またはセルロース誘導体の場合には、ガラス転移温度(Tg)は、シートの用いられる環境の到達温度を考慮して、95~190℃であることが特に好ましい。ガラス転移温度が95℃未満の場合には使用環境下において該焦点形成層(4)に用いる樹脂のガラス転移が生じ、転移層に接する他の層との密着強度が増加したり、該焦点形成層(4)自体が熱変形するなどの不具合を生じるために好ましくない。また、ガラス転移温度が190℃を超えるような樹脂を用いると、樹脂構造が複雑となり該焦点形成層(4)を設置する際の溶剤の溶解性が低下するので、好ましくない。

10

15

20

25

また、本発明における再帰反射シートに設置される該焦点形成層 (4) の全光線透過率は75~98%であることが好ましい。全光線透過率が75%未満の場合には再帰反射効率が低下するために好ましくない。

本発明における再帰反射シートに設置される該焦点形成層 (4) を構成する脂環式ポリオレフィン樹脂またはアクリル樹脂、セルロース誘導体、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキッド樹脂、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂は、通常光学用途に用いられるものであれば、如何なるものでもよく、全光線透過率が75%以上の透明性のよい樹脂が好ましい。

該焦点形成層(4)を構成する樹脂が、脂環式ポリオレフィン樹脂または脂環式アクリル樹脂の場合には、吸水率や吸湿後の寸法変化率を小さくすることが容易に達成しやすいが、従来公知のアクリル樹脂やポリエステル樹脂においては吸水率が大きく、吸湿後の寸

法変化率が大きくなるという問題が生じやすい。このような問題は本発明のような層間で の剥離を生じさせて改竄防止を行なう態様においては特に重要である。

本発明における再帰反射シートに設置される該焦点形成層(4)を構成する樹脂が、脂環式ポリオレフィン樹脂または脂環式アクリル樹脂の場合には、吸水率が2%以下であり、吸湿後の寸法変化率が0.2%以下であるものが好ましい。吸水率や寸法変化率の大きな樹脂を焦点形成層(4)に用いた場合には、実使用時に吸湿した際に寸法変化が大きい。かかる寸法変化は通常の樹脂を用いた焦点形成層の場合には剥離などのトラブルを生じないが、本発明における焦点形成層(4)の場合には、剥離強度が低く設定されているので、意図的に剥離をしない場合においても、剥離を生じる危険があるので好ましくない。

5

10

15

上記の吸水率はASTM D570に記載されている吸水率測定法に基づいて測定することが出来る。たとえば、本発明に用いることのできるビニルシクロペンタノルボルネン系樹脂の場合には23℃の水中に1週間放置後の吸水率は0.3%であるのに対して、通常のアクリル樹脂においては2.3%という大きな吸水率を持っている。

さらに、上記の吸湿後の寸法変化率について、温度60℃、相対湿度90%の条件下で 10日間処理した後のビニルシクロペンタンノルボルネン樹脂は0.02%と小さな値を 示したのに対して、アクリル樹脂の場合には0.30%と大きな値を示した。

同様にシリコン系樹脂の吸水率は0.3%、吸湿後の寸法変化率は0.04%であり、 通常のアクリル樹脂に比べるといずれも小さい値である。

フッ素樹脂の吸水率は0.3%、吸湿後の寸法変化率は0.03%であり、これも通常 20 のアクリル樹脂に比べると、小さな値である。

また、同様にセルロース誘導体の吸水率および吸湿後の寸法変化率を測定したところ、 吸水率が1.7%、吸湿後の寸法変化率が0.11%であった。吸水率がやや大きいもの の、吸湿後の寸法変化率は実用上問題のない値である。

本発明における再帰反射シートの破断時におけるシートの伸びが36%以下、さらに好 25 ましくは伸びが30%以下であることが好ましい。

従来より、該表面層(1)および該保持層(2)を構成する樹脂としてはアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ブチラール樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキッド 樹脂およびフッ素樹脂が用いられてきたが、衣料、救命具等の安全資材類など柔軟性の必

要な用途においては破断時のシートの伸びが40%以上であるような柔軟な樹脂、たとえば、塩化ビニル樹脂、ウレタン樹脂などが用いられているが、これらの樹脂は耐侯性、耐久性に比較的乏しいという欠点がある。

一方、本発明の主な用途であるである道路標識、工事標識等の標識類、自動車やオートバイ等の車両のナンバープレート類などの耐久性を必要とする用途においてはアクリル樹脂、アルキッド樹脂やポリエステル樹脂などが耐候性、耐久性、耐用剤性が優れているという面から表面層や保持層に好ましく用いられている。一般にこのような樹脂は柔軟性にかけており、破断時の伸びが36%以下である。

5

10

15

20

25

従って、本発明における再帰反射シートの該焦点形成層 (4 a) を構成する樹脂が脂環 式ポリオレフィン樹脂または脂環式アクリル樹脂、セルロース誘導体であり、該焦点形成 層 (4 b)、該表面層 (1) または該保持層 (2) を構成する樹脂が、アクリル樹脂、ア ルキッド樹脂およびポリエステル樹脂、ブチラール樹脂であることがもっとも好ましい。

さらに、本発明における別の態様として該焦点形成層(4)が2層以上からなり、該焦点形成層(4)が該ガラス球(3)および該保持層(2)に部分的に接するように形成されている再帰反射シートを例示することが出来る。

このような態様においては、該焦点形成層 (4) が2層以上からなり、該焦点形成層 (4a) が該ガラス球 (3) および該保持層 (2) に独立領域を形成するようにして連続的または部分的に接するように形成されていることがより一層好ましい。前記で説明したように該焦点形成層 (4a) は隣接する他の層との接着力を比較的小さくなるように設計されており、長期の使用によりこれらの層の間に水分の侵入などにより劣化が生じた際に、該焦点形成層 (4a) が独立領域を形成しておれば、これらの劣化の伝播が起こりにくいと言う利点がある。

このような独立領域を形成する方法としては、その形成の容易さの点で印刷法が好ましい。印刷法としては、スクリーン印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、インクジェット印刷、熱転写印刷等の公知の印刷方法を用いることができる。これらの印刷方法により所望の部分に連続あるいは不連続に設けることができるので、スクリーン印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷が特に好ましい。

上記のような性能を達成するためには、該焦点形成層 (4 a) を形成する独立領域の大

きさが、再帰反射シートを上から見た時の面積として、25~400mm²であることが 好ましい。この場合、いくつか独立した領域が組み合わさって、文字や模様を形成してい るときは、まとまった文字や模様を面積の単位として考えることができる。

該独立領域の大きさが上記範囲内であれば、本発明の再帰反射シートが雨水や露にさらされた場合や、汚染を溶剤で洗浄した際に該焦点形成層と該ガラス球、該保持層および該反射層との界面、または/および該焦点形成層内に水や溶剤等が浸入する不具合が生じても、水や溶剤等の浸入が焦点形成層の独立領域内に留まり、再帰反射シート全体に広がることがなく意図しない剥離が起こらないので好ましい。

5

15

また、本発明の反射シートには情報表示や色付けの為の印刷層を設けることができる。 10 印刷層は再帰反射シートの表面に設けることもできるが、表面層と保持層との間に設ける ことが印刷層を保護できる点で好ましい。

この印刷層を設ける方法としては、スクリーン印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、インクジェット印刷、熱転写印刷、静電印刷等の公知の印刷方法を例示でき、これらの印刷方法により所望の部分に連続あるいは不連続に設けることができる。なかでも印刷層の形成が容易である点でスクリーン印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷が好ましい。

以下に、本発明の第二の態様による新規な構造を有する改竄防止効果を示す再帰反射シートに関して説明する。

本発明における態様として、 少なくとも、多数の微小ガラス球 (3)、該ガラス球 (3)を保持する光透過性の樹脂からなる保持層 (2)、入射した光を反射する鏡面反射層 (6)、該ガラス球 (3)と該鏡面反射層 (6)の間に設置された光透過性の焦点形成層 (4)、および該鏡面反射層 (6)の下部に設けられた接着剤層 (7)を介して基材 (8)に貼着される再帰反射シートにおいて、該焦点形成層 (4)が少なくとも二層の焦点形成層 (4a、4b、・・・)からなり、ガラス球 (2)及び保持層 (3)に接していない焦点形成層の少なくとも一層が含シリコン化合物層であり、該再帰反射シートを該基材から剥離を試みた際に、該含シリコン化合物を含む焦点形成層と接する層との間で層間剥離するかおよび/または含シリコン化合物を含む少なくとも一層の焦点形成層が破壊し、

それによって、再帰反射性能が損傷ないし喪失するように構成されていることを特徴とする る再帰反射シートを例示することができる。

本発明のこの態様では、ガラス球及び保持層に接しない少なくとも一層の焦点形成層は、 含シリコン化合物を含む層である。

5 本発明の含シリコン化合物としては、シリコン系樹脂とシラン系化合物を挙げることが できる。

該シリコン系樹脂としては、シリコーン系樹脂とシリコン変性樹脂を挙げることができる。

本発明のシリコーン系樹脂は、主鎖が無機のシロキサン結合で側鎖に有機基を有するものであり、化合物としては、例えば、ジメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン、ジフェニルシリコーン、メチルハイドロジェンシリコーン、アルキル変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、フッ素変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、カルボキシル変性シリコーン等の変性又は非変性のシリコーン系樹脂を例示できる。

15 また、シリコン変性樹脂は、主鎖が樹脂であり、末端や側鎖にシリコンが付いているものであり、例えば、主鎖が樹脂で、側鎖にシロキサン骨格を持つもので、アルキッドシリコーンワニス、エポキシシリコーンワニス、ウレタンシリコーンワニス、アクリルシリコーンワニス、ポリエステル変性ワニス等が挙げられる。

含シリコン化合物を含む層が、シリコン系樹脂またはシリコン変性樹脂を含む層の場合、 層間剥離または破壊する強度を、非破壊部分に比べてかなり弱くすることができ、破壊部 分と非破壊部分の強度の差を大きくすることができ、改竄を表示しやすい点で好ましい。

20

25

しかし、シリコン系樹脂またはシリコン変性樹脂を含む層の層間剥離強度または破壊強度が弱すぎると、輸送中や施工中例えば、該再帰反射シートの接着剤を保護する剥離紙を剥がす際に、層間剥離や破壊を起こす等の不具合が起こる。このような不具合を防止する上で、層間剥離または破壊する層を部分的に設置することも好ましい。

層間剥離または破壊する層の強度を調整する方法として、シリコン系樹脂と他の樹脂、 例えば、脂環式ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、セルロース誘導体、フッ素系樹脂、 ポリウレタン樹脂、アルキッド樹脂、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂等と混合して用

い、層間剥離強度または破壊強度を弱すぎないようにすることが好ましく、中でも、層間 剥離強度または破壊強度のバランスや調整の容易さの点で、脂環式ポリオレフィン樹脂を 混合するのが好ましい。

本発明の含シリコン化合物として用いられるシラン系化合物としては、シランカップリング剤とシリル化剤をあげることができる。

5

20

本発明で用いられるシランカップリング剤としては、ビニル系シラン、エポキシ系シラン、スチリル系シラン、メタクリロキシ系シラン、アクリロキシ系シラン、アミノ系シラン、ウレイド系シラン、クロロプロピル系シラン、メルカプト系シラン、スルフィド系シラン、イソシアネート系シラン等のシラン化合物を例示できる。

10 本発明で用いられるシリル化剤としては、トリメチルクロロシラン、1, 1, 1, 3, 3, 3, -ヘキサメチルジシラン、N, N'ービス(トリメチル)尿素、2, 2, 2, -トリフルオロー1ートリメチルシロキシーNートリメチルシリルエタンイミン、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、トリエチルジメチルクロロシラン、tーブチルジメチルクロロシラン、1, 3ージクロロー1, 1, 3, 3ーテトライソプロピルジシロキサン等を例示できる。

含シリコン化合物を含む層が、シラン系化合物を含む層の場合、層間剥離強度または破壊する強度を他の非破壊部分に比べて強くすることができる。

本発明のシラン系化合物を含む層に混合する化合物としては、アクリル樹脂、セルロース誘導体、フッ素系樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキッド樹脂、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル酸エステル化合物、フッ素系化合物、中でも、混合の容易さ、層間剥離強度または破壊する強度のバランスの点でアクリル樹脂が好ましい。

また、シラン系化合物は単独では、乾燥性が劣り生産性が劣るので、薄層として形成するのが乾燥性、生産性を改良できるので好ましい。また、他の化合物と混合することで乾燥性を改善することも好ましい。

25 シラン化合物に混合する化合物としては、脂環式ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、セルロース誘導体、フッ素系樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキッド樹脂、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル酸エステル化合物、フッ素系化合物等を例示できるが、中でも混合の容易さ、乾燥性のよさ等の理由でアクリル樹脂が好ましい。

このような態様においては、シリコン系化合物を含まない少なくとも一層の焦点形成層 を構成する化合物が、アクリル樹脂、セルロース誘導体、フッ素系樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキッド樹脂、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル酸エステル化合物、フッ素系化合物またはそれらの2種以上の混合物であり、ガラス球及び保持層に接しない少なくとも一層の焦点形成層が含シリコン化合物を含む層であるのが好ましい。

5

10

15

20

25

この態様では、例えば、ガラス球及び保持層に接する焦点形成層 (4 a) として破壊性 および/または剥離性を持たない層をアクリル樹脂層で形成し、第二の焦点形成層 (4 b) として、含シリコン化合物の層を鏡面反射層と接するように部分的に設ける態様を例示することが出来る。

また、第二の態様の他の形態として、例えば、ガラス球及び保持層に接する焦点形成層 (4 a) として破壊性および/または剥離性を持たない層をアクリル樹脂層で形成し、第二の焦点形成層 (4 b) として、シラン系化合物を含む層を設置し、鏡面反射層と接する焦点形成層 (4 c) として、シリコン系樹脂に他の化合物として、例えば、ノルボルネン樹脂を混合したものを鏡面反射層と接するように部分的に設ける態様を例示することが出来る。

この形態では、鏡面反射層(6)は、シラン系化合物を含む密着性の良い焦点形成層(4b)と部分的に接するとともに、シリコン系樹脂を含む剥離性または破壊性の良い焦点形成層(4c)とも部分的に接する。このような形態とすることで、鏡面反射層(6)と焦点形成層(4b、4c)との密着性は、輸送中や施工中例えば、該再帰反射シートの接着剤を保護する剥離紙を剥がす際に、層間剥離や破壊を起こす等の不具合を生じることがなく、再帰反射シートを基材から剥離する際に、該鏡面反射層と接する焦点形成層(4c)と鏡面反射層(6)の間の層間剥離または該焦点形成層(4c)の破壊が起こり、改竄を表示できるので好ましい。

また、第二の態様の更なる他の形態として、例えばガラス球及び保持層と接する焦点形成層(4a)として破壊性および/または剥離性を持たない層をアクリル樹脂層で形成し、第二の焦点形成層(4b)として、シリコン系樹脂に他の化合物として、例えばノルボル

ネン樹脂を混合した層を部分的に設け、鏡面反射層と接する焦点形成層 (4 c) として、 シラン系化合物を含む層を設置する態様を例示することが出来る。

この形態では、アクリル樹脂層(4 a) とシリコン系樹脂にノルボルネン樹脂を混合した層(4 b) との間で剥離または(4 b) の破壊が起こる。

5 焦点形成層がガラス球側から、アクリル樹脂の層/シリコン系樹脂とノルボルネン樹脂の混合物の層/シラン系化合物を含む層の構成になっている部分は剥離または破壊強度が弱いが、焦点形成層がガラス球側から、アクリル樹脂の層/シラン化合物を含む層の構成になっている部分は強度が強い。このような形態とすることで、輸送中や施工中例えば、該再帰反射シートの接着剤を保護する剥離紙を剥がす際に、層間剥離や破壊を起こす等の不見合を生じることがなく、再帰反射シートを基材から剥離する際にシリコン系樹脂にノルボルネン樹脂を混合した層(4b)の下側に位置する鏡面反射層(6)が破壊し、改竄を表示できるので好ましい。

図面の簡単な説明

15 図1は、1層の焦点形成層を有する従来公知の再帰反射シートを説明する断面図である。 図2は、2層の焦点形成層を有する従来公知の再帰反射シートを説明する断面図である。 図3は、1層の焦点形成層とリリース層を有する従来公知の再帰反射シートを説明す る断面図である。

図4は、本発明における焦点形成層(4a)が設置された再帰反射シートの好適な態 20 様を説明する断面図である。

図5は、本発明における焦点形成層 (4 a) が設置された再帰反射シートの他の好適な態様を説明する断面図である。

図6は、本発明における焦点形成層(4 a)が設置された再帰反射シートの他の好適な態様を説明する断面図である。

25 図7は、本発明における焦点形成層 (4 a) が設置された再帰反射シートの他の好適な態様を説明する断面図である。

図8は、本発明における焦点形成層 (4 a) が部分的に設置された再帰反射シートの 他の好適な態様を説明する断面図である。

図9は、本発明における焦点形成層 (4 a) を連続であるが部分的に設置する例示の 平面図である。

- 図10は、本発明における焦点形成層(4a)を連続せず独立領域を形成するように 部分的に設置する例示の平面図である。
- 5 図11は、本発明における焦点形成層(4b)が設置された再帰反射シートの他の好適 な態様を説明する断面図である。
 - 図12は、本発明における焦点形成層(4b)が部分的に設置された再帰反射シートの 他の好適な態様を説明する断面図である。
- 図13は、本発明における焦点形成層(4c)が設置された再帰反射シートの他の好適 10 な態様を説明する断面図である。
 - 図14は、本発明における焦点形成層(4c)が設置された再帰反射シートの他の好適な態様を説明する断面図である。
 - 図15は、本発明における焦点形成層(4b、4c)が設置された再帰反射シートの他の好適な態様を説明する断面図である。
- 15 図16は、本発明における焦点形成層(4b)が設置された再帰反射シートの他の好適な態様を説明する断面図である。
 - 図17は、本発明における焦点形成層(4b)が設置され、さらに焦点形成層(4c)が部分的に設置された再帰反射シートの他の好適な態様を説明する断面図である。
- 図18は、本発明における焦点形成層(4b)が部分的に設置され、さらに焦点形成層 20 (4c)が設置された再帰反射シートの他の好適な態様を説明する断面図である。

符号の説明

- 1 表面層
- 2 保持層
- 25 3 ガラス球
 - 4 焦点形成層
 - 4 a 焦点形成層
 - 4 b 焦点形成層

- 4 c 焦点形成層
- 5 リリース層
- 6 鏡面反射層
- 7 接着剂層
- 5 8 基材

発明の実施の形態

本発明の好適な実施態様について図面を参照しながら説明を行う。

図1は、従来公知の封入レンズ型再帰反射シートの構造の一例を示す。

- 10 図1は、表面層(1)、微小ガラス球(3)、該ガラス球を保持する保持層(2)、入射した光を反射する鏡面反射層(6)、ガラス球と反射層の間に設置された一層の焦点形成層(4)、および鏡面反射層(6)の下部に設置された接着剤層(7)からなる従来公知の封入レンズ型再帰反射シートである。この再帰反射シートを基材(8)から剥離しようとすると、接着剤層(7)と基材(8)との間で剥離する。
- 15 図2は、従来公知(特許文献2参照)の封入レンズ型再帰反射シートの構造を示す。 図2に示す従来公知の再帰反射シートは、表面層(1)、微小ガラス球(3)、該ガラス球を保持する保持層(2)、入射した光を反射する鏡面反射層(6)、ガラス球と鏡面 反射層の間に設置された二層の焦点形成層(4 a および4 b)、および接着剤層(7)からなっており、剥離した際には、接着剤層(7)と基材(8)との間で剥離する。
- 20 図3は、本発明との比較に用いる特許文献9に開示されているPetraらによる改竄 表示性の封入レンズ型再帰反射シートの構造を示す。
- 図3の上部から、表面層(1)、微小ガラス球(3)、該ガラス球を保持する保持層(2)、入射した光を反射する鏡面反射層(6)、ガラス球と鏡面反射層の間に設置された焦点形成層(4)、リリース層(5)および鏡面反射層(6)の下部に設置された接着剤 (7)からなっている。しかしながら、この態様において、焦点形成層(4)およびリリース層(5)に採用されている樹脂はアクリル樹脂やポリエステル樹脂であり、図2に示した再帰反射シートと何ら変わらない構造を持っている。剥離した際にはリリース層(5)と鏡面反射層(6)の間で層間剥離する。

図4は、本発明の一態様である焦点形成層(4)が設置された封入レンズ型再帰反射シートの態様を示す。

図4の上部から、光透過性の熱可塑性樹脂からなる表面層(1)、微小ガラス球(3)、該ガラス球(3)を保持する光透過性の熱可塑性樹脂からなる保持層(2)、入射した光を反射する鏡面反射層(6)、ガラス球(3)と鏡面反射層(6)の間に設置された少なくとも一層の光透過性の樹脂からなる焦点形成層(4)、および接着剤層(7)からなっている。

5

10

15

本発明の再帰反射シートは、剥離しようとすると、ガラス球 (3) に接する焦点形成層 (4) とガラス球 (3) および/または保持層 (2) との間で層間剥離するか、該焦点形成層 (4) が破壊し、再帰反射性能が損傷ないし喪失する。

図5は、本発明の再帰反射シートの態様においては、このシートを剥離しようとすると 焦点形成層 (4) 自体が凝集破壊し、再帰反射性能が損傷ないし喪失する態様を示す。

図5は、その上部から、表面層(1)、微小ガラス球(3)、該ガラス球を保持する保持層(2)、入射した光を反射する鏡面反射層(6)、ガラス球と鏡面反射層の間に設置された少なくとも一層の焦点形成層(4)、および接着剤層(7)からなっている本発明の再帰反射シートにおいて、焦点形成層(4)自体が破壊にすることより再帰反射シートが剥離している一態様である。

図6は、本発明による焦点形成層(4)が設置された封入レンズ型再帰反射シートの他の態様を示す。

20 図6ないし図8に示した本発明による再帰反射シートは、表面層(1)、微小ガラス球(3)、該ガラス球を保持する保持層(2)、入射した光を反射する鏡面反射層(6)、ガラス球と鏡面反射層の間に設置された二層の焦点形成層(4a、4b)および接着剤層(7)からなっている。この態様においては、剥離した際には、焦点形成層(4a)とガラス球(3)および/または保持層(2)との間で層間剥離するかまたは、焦点形成層(254a)の破壊が起こる。

図7は、本発明による焦点形成層(4)が設置された封入レンズ型再帰反射シートの他の態様を示す。

図7は、その上部から、表面層(1)、微小ガラス球(3)、該ガラス球を保持する保

持層(2)、入射した光を反射する鏡面反射層(6)、該ガラス球(3)と鏡面反射層(6)の間に設置された二層の焦点形成層(4a、4b)、および該鏡面反射層(6)の下部に設置された接着剤層(7)からなっている。焦点形成層(4)の鏡面反射層(6)に接する側には従来公知のアクリル樹脂、ポリエステル樹脂などが用いられており、鏡面反射層(6)との密着は良好である。したがって、この態様においては剥離する力が加わると焦点形成層(4a)がガラス球から剥離して再帰反射性能を実質的に喪失させることが出来る。また2層の焦点形成層(4a)および(4b)はそれぞれが屈折率、光線透過率などの光学的性質が実質的に同一な焦点形成層を形成しても良いし、あるいは光学的に異なる焦点形成層を形成しても良い。

10 図8は、本発明による焦点形成層(4)が部分的に接するように設置された封入レンズ 型再帰反射シートの他の態様を示す。

図8の上部から、表面層(1)、微小ガラス球(3)、該ガラス球を保持する保持層(2)、入射した光を反射する鏡面反射層(6)が設けられ、さらに、ガラス球(3)と鏡面反射層(6)の間に焦点形成層(4 a)が部分的に設けられており、さらに焦点形成層(4 b)が鏡面反射層(6)に接して設置されており、鏡面反射層の下部に接着剤層(7)が設置されている。

15

20

鏡面反射層側(6)に接する焦点形成層(4b)には従来公知のアクリル樹脂、ポリエステル樹脂などが用いられており、鏡面反射層との密着は良好である。したがってこの態様においては剥離する力が加わると、図8に示すように焦点形成層(4a)がガラス球(3)および保持層(2)から剥離して再帰反射性能を大きく損傷させることが出来る。また2層の焦点形成層(4a)および(4b)は、それぞれが光学的性質が実質的に同一な焦点形成層を形成しても良いし、あるいは異なる焦点形成層を形成しても良い。

図9は、本発明における焦点形成層 (4 a) を、その斜線を施した部分のみに連続的に 設置した状態で、連続ではあるが部分的に設置する例を示したものである。

25 図10は、本発明における焦点形成層 (4 a) を連続層としてではなく、不連続の独立した領域として形成するように部分的に設置する例を示したものである。

図9や図10のように焦点形成層(4a)を部分的に設置して、焦点形成層(4a)と 該ガラス球および/または該保持層との層間で剥離するか、または焦点形成層(4a)内

で凝集破壊による剥離をするか又は剥離を容易にするためには、部分的に設ける焦点形成層 (4a) の設置面積は、シート全体の面積に対して $20\sim90\%$ であり、さらに $40\sim90\%$ が好ましい。また、部分的な焦点形成層 (4a) の形成する領域が文字やロゴなどの情報を表示しても良い。

5 さらに図10のように焦点形成層(4a)を互いに分離した独立領域で形成すると、再帰反射シートが雨水や露などにさらされた場合や、汚染を溶剤で洗浄した際に該焦点形成層と該ガラス球、該保持層および該反射層との界面、または/および該焦点形成層内に水や溶剤等が浸入する不具合が生じても、水や溶剤等の浸入が、或る限られた焦点形成層の独立領域内に留まり、再帰反射シート全体に広がることがないので意図しない全体的な剥離が起こるのを防止できるので好ましい。

図11は、本発明の再帰反射シートの他の一態様を示す。焦点形成層(4)が二層(4a、4b)であり、その内の一層の焦点形成層(4b)が含シリコン化合物を含む層である構造を示す。

図11の上部から、表面層(1)、微小ガラス球(3)、該ガラス球を保持する保持層(2)、入射した光を反射する鏡面反射層(6)、ガラス球と鏡面反射層の間に設置された三層の焦点形成層(4a、4b)、および鏡面反射層(6)の下部に設置された接着剤層(7)を介して基材(8)に再帰反射シートが貼着されている。

焦点形成層(4a)として、含シリコン化合物を含まない層を用い、焦点形成層(4b)として、含シリコン化合物を含む層を用いることができる。

- 20 図11においては、焦点形成層(4b)の一部(同図の左端)と鏡面反射層(6)の一部(同図の左端)の間で層間剥離による剥離が起きている態様を示しているが、シリコン化合物を含まない焦点形成層(4a)とシリコン化合物を含む焦点形成層(4b)の間で剥離させることもできるし、或はシリコン化合物を含む焦点形成層(4b)を破壊させることもできる。
- 25 焦点形成層 (4 b) と鏡面反射層 (6) の間でそうかんはくりが起きる態様では、剥がした再帰反射シートに、例えばアルミニウムペイントを塗布したり、銀やアルミニウムなどを再びメッキあるいは蒸着処理することにより、再帰反射性を復元することが可能で

あるから、焦点形成層 (4 a) と焦点形成層 (4 b) の間で層間剥離する方が、改竄防止の点で好ましい。

図12は、本発明の再帰反射シートの、さらに、他の態様を示す。焦点形成層 (4) が二層から成り、その内の一層の焦点形成層 (4b) を含シリコン化合物を含む層とし、焦点形成層 (4b) が部分的に設置された構造を示す。

図12の上部から、表面層(1)、微小ガラス球(3)、該ガラス球を保持する保持層(2)、入射した光を反射する鏡面反射層(6)、ガラス球(3)と鏡面反射層(6)の間に設置された二層の焦点形成層(4a、4b)、および鏡面反射層(6)の下部に設置された接着剤層(7)を介して基材8に再帰反射シートが貼着されている。

10 焦点形成層(4 a)は、含シリコン化合物を含まない層であり、含シリコン化合物を含む層(4b)が部分的に設置されている。

図12は、焦点形成層(4b)と鏡面反射層(6)の間で層間剥離による剥離が起きているが、含シリコン化合物を含まない焦点形成層(4a)と含シリコン化合物を含む焦点形成層(4b)の間で剥離させることもできるし、(4b)を破壊させることもできる。

- 15 図12では、含シリコン化合物を含まない焦点形成層(4a)と鏡面反射層(6)が接する部分があり、この部分は、含シリコン化合物を含む焦点形成層(4b)と鏡面反射層
 - (6) が接する部分に比べ強度が強く、輸送中や施工中例えば、該再帰反射シートの接着 剤を保護する剥離紙を剥がす際に、層間剥離や破壊を起こす等の不具合が起こりにくく好 ましい。
- 20 図13、及び図14は、本発明の再帰反射シートを示す。焦点形成層(4)が4a、4b 及び4cから成る三層であり、その内、含シリコン化合物を含まない層が二層(4a、4b)で、鏡面反射層(6)と接する焦点形成層(4c)が含シリコン化合物を含む層である構造を示す。
- 図13、及び図14の上部から、表面層(1)、微小ガラス球(3)、該ガラス球を保 25 持する保持層(2)、入射した光を反射する鏡面反射層(6)、ガラス球と鏡面反射層の 間に設置された三層の焦点形成層(4a、4b、4c)、および鏡面反射層(6)の下部 に設置された接着剤層(7)を介して基材8に再帰反射シートが貼着されている。

焦点形成層(4 a、4 b)は、含シリコン化合物を含まない層であり、焦点形成層(4 c)は、含シリコン化合物を含む層である。

図13では、含シリコン化合物を含まない焦点形成層(4b)と含シリコン化合物を含む 焦点形成層(4c)の間で剥離が起きている。 図14のように焦点形成層(4c)と鏡 面反射層(6)の間で層間剥離による剥離が起きるようにすることもできる。また、焦点 形成層(4c)を破壊させることもできる。

5

20

図15は、本発明の再帰反射シートを示す。焦点形成層(4)が4a、4b及び4cの三層から成り、その中で、シリコン化合物を含まない層が4aの一層で、含シリコン化合物を含む層が4b及び4cの二層である。

10 図15の上部から、表面層(1)、微小ガラス球(3)、該ガラス球を保持する保持層(2)、入射した光を反射する鏡面反射層(6)、ガラス球(3)と鏡面反射層(6)の間に設置された三層の焦点形成層(4a、4b、4c)、および鏡面反射層(6)の下部に設置された接着剤層(7)を介して基材8に再帰反射シートが貼着されている。

焦点形成層 (4a) は、含シリコン化合物を含まない層であり、焦点形成層 (4b、4 c) は、含シリコン化合物を含む層である。

図15では、含シリコン化合物を含む焦点形成層(4c)と鏡面反射層(6)の間で層間 剥離により剥離しているが、含シリコン化合物を含まない焦点形成層(4a)と含シリコン化合物を含む焦点形成層(4b)との間で層間剥離しても良いし、含シリコン化合物を含む二層の焦点形成層(4b、4c)の間で層間剥離しても良いし、これらのうちの少なくとも一層が破壊しても良い。

図16は、本発明の再帰反射シートを示す。焦点形成層(4)が三層であり、その中、 含シリコン化合物を含まない層が二層(4a、4c)で、焦点形成層(4b)が含シリコン化合物を含む層である構造を示す。

図16の上部から、表面層(1)、微小ガラス球(3)、該ガラス球を保持する保持層 25 (2)、入射した光を反射する鏡面反射層(6)、ガラス球(3)と鏡面反射層(6)の間に設置された三層の焦点形成層(4a、4b、4c)、および鏡面反射層(6)の下部に設置された接着剤層(7)を介して基材8に再帰反射シートが貼着されている。

焦点形成層(4a、4c)は、含シリコン化合物を含まない層であり、焦点形成層(4b)は、含シリコン化合物を含む層である。

図16は、焦点形成層(4b)と焦点形成層(4c)の間で層間剥離による剥離が起きているが、含シリコン化合物を含まない焦点形成層(4a、4c)と含シリコン化合物を含む焦点形成層(4b)の間で剥離させることもできるし、焦点形成層(4b)を破壊させることもできる。

5

10

20

図17は、さらに、本発明の再帰反射シートの一態様を示す。焦点形成層 (4) が三層から成り、その中で、含シリコン化合物を含まない層が一層 (4a) で、焦点形成層 (4b) も、(4c) は含シリコン化合物を含む層であり、焦点形成層 (4c) が部分的に設置された構造を示す。

図17、及び図18の上部から、表面層(1)、微小ガラス球(3)、該ガラス球を保持する保持層(2)、入射した光を反射する鏡面反射層(6)、ガラス球と鏡面反射層の間に設置された三層の焦点形成層(4a、4b、4c)、および鏡面反射層(6)の下部に設置された接着剤層(7)を介して基材8に再帰反射シートが貼着されている。

15 焦点形成層(4a)は、含シリコン化合物を含まない層であり、焦点形成層(4b、4c)は、含シリコン化合物を含む層である。

図17では、焦点形成層(4b)と鏡面反射層(6)の一部の間で層間剥離による剥離が起きているが、含シリコン化合物を含まない焦点形成層(4a)と含シリコン化合物を含む焦点形成層(4c)の間で剥離させることもできるし、含シリコン化合物を含む焦点形成層(4b)と含シリコン化合物を含む焦点形成層(4c)の間で剥離させることもできるし、或は含シリコン化合物を含む焦点形成層(4b)または(4c)を破壊させることもできる。

図17では、含シリコン化合物を含む焦点形成層(4b、4c)の中で、(4c)をシラン系化合物を含む層とし、(4b)を含シリコーン系樹脂を含む層とすることにより、シラン系化合物を含む焦点形成層(4c)と鏡面反射層(6)が接する部分は、含シリコーン系樹脂を含む焦点形成層(4b)と鏡面反射層(6)が接する部分に比べ強度が強く、輸送中や施工中例えば、該再帰反射シートの接着剤を保護する剥離紙を剥がす際に、層間剥離や破壊を起こす等の不具合が起こりにくくなり、好ましい。

図18では、焦点形成層(4a)と焦点形成層(4b)の一部の間で層間剥離による剥離が起きているが、2層の含シリコン化合物を含む焦点形成層(4b、4c)の間で剥離させることもできるし、含シリコン化合物を含む焦点形成層(4b)または(4c)を破壊させることもできる。

5 図18では、含シリコン化合物を含む焦点形成層(4b、4c)の内、(4b)を含シリコーン系樹脂を含む層とし、(4c)をシラン系化合物を含む層とすることにより、含シリコン化合物を含まない焦点形成層(4a)とシラン系化合物を含む焦点形成層(4c)が接する部分は、含シリコン化合物を含まない焦点形成層(4a)と含シリコーン系樹脂含む焦点形成層(4b)が接する部分に比べ強度が強く、輸送中や施工中例えば、該再帰り、反射シートの接着剤を保護する剥離紙を剥がす際に、層間剥離や破壊を起こす等の不具合が起こりにくくなり、好ましい。

実施例

20

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明する。

15 なお、本発明の再帰反射シートの性能を以下の試験法で評価した。

1)剥離強度

再帰反射シートを貼着する基材として厚さ $2 \, \mathrm{mm}$ のアルミ板を用いた。 JIS $\mathrm{Z}-\mathrm{O}$ $2\, \mathrm{3}$ 7に準じて試験に用いる再帰反射シートに接着剤層を設けるための剥離紙をはがし、 $\mathrm{2}$ Kg のローラーを用いて貼り合わせた後に、温度 $2\, \mathrm{3}$ $^{\circ}$ 、相対湿度 $6\, \mathrm{O}$ %の条件下で $\mathrm{3}$ 日間保持した。 Z この、試験片の剥離強度($\mathrm{N}/2\, \mathrm{5}\, \mathrm{mm}$)を測定した。剥離強度は引張試験器を用いて、貼り付けた反射シートの一端を、アルミ板と垂直 $\mathrm{9}\, \mathrm{O}$ 。 方向に $\mathrm{3}\, \mathrm{O}\, \mathrm{0}\, \mathrm{mm}$ $\mathrm{/m}\, \mathrm{i}\, \mathrm{n}\, \mathrm{o}$ 速度で引張ることで、測定した。測定は $\mathrm{3}\, \mathrm{D}$ 行い、その平均値をもって剥離強度 ($\mathrm{N}/2\, \mathrm{5}\, \mathrm{mm}$) とした。

2)剥離状態

25 試験後の試験片の剥離個所および剥離状態を目視で観察し、以下の評価基準で剥離状態 を観測して評価を行なった。

評価基準:剥離状態(実施例1-15)

A1:焦点形成層(4a)と該ガラス球(3)および/または該保持層(2)との層間

で剥離

10

15

25

A2:焦点形成層 (4 a) 内の凝集破壊により剥離

B:焦点形成層(4a)と該ガラス球(3)および/または該保持層(2)との層間で 部分的に剥離

5 C: 反射シートが破断、あるいは他の層の間で剥離

試験後の試験片の剥離個所および剥離状態を目視で観察し、以下の評価基準で剥離状態 を観測して評価を行なった。

評価基準:剥離状態(実施例16-32)

A1:焦点形成層(4a)と該ガラス球(3)および/または該保持層(2)との層間 で剥離

A2:焦点形成層 (4 a) 内の凝集破壊により剥離

A3:焦点形成層(4b)内の凝集破壊により剥離

A4:焦点形成層 (4 c) 内の凝集破壊により剥離

B:焦点形成層(4a)と該ガラス球(3)および/または該保持層(2)との層間で 部分的に剥離

C:焦点形成層(4a)と焦点形成層(4b)との層間で剥離

D: 焦点形成層 (4 b) と焦点形成層 (4 c) との層間で剥離

E: 焦点形成層(4b)と鏡面反射層で剥離

F: 焦点形成層(4c) と鏡面反射層で剥離

20 G: 反射シートが破断、あるいは他の層の間で剥離

3) 再帰反射性能試験

剥離試験の前後の $100 \, \mathrm{mm} \times 100 \, \mathrm{mm}$ の試験片をアドバンスト・レトロ・テクノロジー社製再帰反射性能測定器「モデル920」を用いて再帰反射性能を測定した。なお、測定方法は、 $\mathrm{JIS}\ Z-9117$ に準じて観測角 0.2° 、入射角 5° の角度条件において5回測定し、その平均値をもって再帰反射性能($\mathrm{c}\ \mathrm{d}/\mathrm{l}\ \mathrm{x}/\mathrm{m}^{2}$)とした。

4)破断時の伸び率

ASTM D638に規定される引張り強度試験方法に準じて行った。なお、測定方法は引っ張り試験器を用いて、作成した再帰反射シートを500mm/minの速度で破断す

るまで引張ることにより測定し、各サンプル5回の測定値の平均をもって破断時の伸び率 (%)とした。

5) 促進耐熱試験

剥離試験に用いるアルミニウム板に貼付した試験片を、80℃にコントロールされた熱 5 風乾燥器中で20日間加熱処理を行なった後に剥離試験を行い剥離状態を以下の基準で評 価を行なった。

評価基準:剥離状態

A1: 焦点形成層 (4 a) と該ガラス球 (3) および/または該保持層 (2) との層間 で剥離

10 A 2:焦点形成層 (4 a) 内で凝集破壊による剥離

B:焦点形成層(4a)と該ガラス球(3)および/または該保持層(2)との層間で 部分的に剥離

C: 反射シートが破断、あるいは他の層の間で剥離

6) 剥離紙剥離試験 (実施例15-32)

15 再帰反射シートを80℃にコントロールされた熱風乾燥器中で20日間加熱処理を行なった後に、再帰反射シートに接着剤層を設けるための剥離紙を、再帰反射シートに対し180°方向に300mm/minの速度で引張試験器を用いてはがし、剥離試験を行い以下の基準で剥離状態を評価した。

測定は温度23℃、相対湿度60%の条件下行った。

20

評価基準:剥離狀態

A1: 焦点形成層 (4 a) と該ガラス球 (3) および/または該保持層 (2) との層間 で剥離

A2: 焦点形成層 (4 a) 内の凝集破壊により剥離

25 A3:焦点形成層(4b)内の凝集破壊により剥離

A4: 焦点形成層 (4c) 内の凝集破壊により剥離

B:焦点形成層(4a)と該ガラス球(3)および/または該保持層(2)との層間で 部分的に剥離

C: 焦点形成層 (4 a) と焦点形成層 (4 b) との層間で剥離

D:焦点形成層 (4 b) と焦点形成層 (4 c) との層間で剥離

E: 焦点形成層 (4b) と鏡面反射層で剥離

F: 焦点形成層 (4 c) と鏡面反射層で剥離

5 G: 反射シートが破断、あるいは他の層の間で剥離

H:粘着剤層と剥離紙の間で剥離

さらに、再帰反射シートの製造に用いた樹脂の特性に関しては以下の試験法で評価した。

7) ガラス転移温度

10 JIS K-7121のDSC法に従って、昇温速度20**C**/分の条件においてガラス 転移温度($^{\circ}$ C) の測定を行なった。

8) 吸水率

E

ASTM D570に従って、23℃の水中で1週間保持した後の重量変化より吸水率 (%) を求めた。

15 9)吸湿後の寸法変化率

各樹脂によって作成した試験片を60℃で相対湿度90%の条件下で10日間保持した後、試験片の寸法を測定して寸法変化率を求めた。

10)全光線透過率

ASTM D1003に従って、厚さ1.0mmの試料片を用いて、全光線透過率(% 20)の測定を行なった。

実施例1

キャリアーフィルムとして厚さ75μmの透明な帝人株式会社製のポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名、テイジンテトロンフィルムS-75)を用い、その上に、日本カーバイド工業株式会社製のエチルアクリレート/メチルメタアクリレート/2ヒドロキシエチルメタアクリレート (重量比65/21/14)の重量平均分子量が約25万の共重合体を酢酸エチル/トルエン/メチルイソブチルケトンが7/45/48の比率の溶剤で不揮発分40%になるように調整したアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-1200)100重量部と、株式会社三和ケミカル製のホルムアルデヒドの置換数が6のメ

チル化メラミン樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11) 14 重量部に溶剤としてメチルイソブチルケトン 21. 1 重量部、トルエン 5. 3 重量部を加え、攪拌混合した配合液を塗布した後に乾燥して、乾燥後の厚みが 18 μ mの表面層(1)を設置した。(図4を参照)

5 さらに上記の表面層(1)上に日本カーバイド工業株式会社製のエチルアクリレート/メチルメタアクリレート/2ヒドロキシエチルメタアクリレート(重量比65/21/14)の重量平均分子量が約12万の共重合体をトルエン/メチルイソブチルケトンが50/50の比率の溶剤で不揮発分が43%になるように調整したアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-3000)100重量部と住友バイエルウレタン株式会社製のビウレットタイプのヘキサメチレンジイソシアネート架橋剤(商品名、スミジュールN-75)1

アクイノのペキザメテレンシインシノネート架橋削(間面名、スミシュールN-75) 1 2重量部に溶剤としてメチルイソブチルケトン22.6重量部、トルエン9.7重量部を 攪拌混合した配合液を塗布した後乾燥して、乾燥後の厚みが27μmの保持層(2)を設 置した。

この保持層に屈折率2.20、平均粒子径約65 μmの株式会社ユニオン製の微小ガラス球(商品名、ユニビーズU-45NHAC) (3)を微小ガラス球の直径の50%~80%が埋め込まれるように設置した。

15

20

次に、微小ガラス球 (3)を設置した面に後述する表1に記載の性質を持つJSR株式 会社製のビニルシクロペンタノルボルネン系樹脂 (商品名、ARTON FX4727) の不揮発分20重量%となるトルエン溶液をコーターにより塗布した後乾燥して、乾燥後 の平均厚みが21μmの焦点形成層 (4)を設置した。 なお、平均厚みは焦点形成層用 の樹脂溶液を積層品に塗工する前に、塗工時と同じ条件でポリエチレンテレフタレートフィルム (帝人株式会社製 テイジンテトロンフィルムS-75)に塗工・乾燥した後、ダイヤルゲージを用いて5カ所の測定を行い、この平均値を焦点形成層の平均厚みとした。

この焦点形成層 (4) の表面に純度 99.99%以上のアルミニウムを真空蒸着法によ 25 り厚みが 0.1 μ mの鏡面反射層 (6) となるように設置した。以下これを中間製品 1 と 呼ぶ。

また、別個にリンテック株式会社製の剥離紙(商品名、E2P-L-PE (P))に、 日本カーバイド工業株式会社製のブチルアクリレート/アクリル酸(98/2)の共重合

体でロジン系タッキファイヤーの添加されたアクリル系粘着剤(商品名、ニッセツKP-1818)100重量部に日本カーバイド工業株式会社製のキレート系架橋剤(商品名、ニッセツCK-401)0.76重量部を攪拌混合して得られる接着剤組成物を塗布した後乾燥して得られる乾燥後の厚みが 40μ mの接着剤層を有する接着剤シート1を作成した。

5

10

15

実施例2

この接着剤シート1の接着剤層(7)を中間製品1のアルミ蒸着面に貼り合わせ、接着剤層(7)が積層されている剥離紙を除去し、基材(8)に貼り合わせ、次いで前記の工程フィルムとして用いた厚さ 75μ mの透明な帝人株式会社製のポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名、テイジンテトロンフィルムS-75)を剥離除去し、図4に示す断面構造を持った本発明の実施例1による再帰反射シートを得た。

得られた再帰反射シートについて、その剥離強度、剥離状態、再帰反射性能、破断時の伸び率の測定および促進耐熱試験を行った。

剥離状態は、焦点形成層(4)とガラス球(3)との間および/または焦点形成層(4)と保持層(2)との層間で生じており、その剥離強度は0.2N/25mmであることが認められた。

再帰反射性能は、 $9.5 \text{ c d} / 1 \text{ x} / \text{m}^2$ であり、本発明の目的を満足するものであった。 破断時の伸びは2.6%であり、本発明の目的を満足するものであった。

促進耐熱試験においては、焦点形成層 (4) とガラス球 (3) との間および/または焦点 形成層 (4) と保持層 (2) との層間で剥離していた。

20 以上のように、本発明の実施例1で得られた再帰反射シートは、剥離強度が適度である、 剥離状態は焦点形成層(4a)とガラス球(3)および保持層(2)との層間で剥離す るものであり、本発明の目的を満足するものであった。

キャリアーフィルムとして厚さ75μmの透明な帝人株式会社製のポリエチレンテレフ タレートフィルム (商品名、テイジンテトロンフィルムS-75) を用い、その上に、日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液 (商品名、ニッセツRS-1200) 1 00重量部と株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン樹脂溶液 (商品名、ニカラック MS-11) 14重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン21.1重量部、トルエ

ン5. 3重量部を加え、攪拌混合した配合液を塗布した後乾燥して、乾燥後の厚みが18 μmの表面層(1)を設置した。(図6を参照)

さらに上記の表面層上に日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-3000)100重量部と住友バイエルウレタン株式会社製イソシアネート架橋剤(商品名、スミジュールN-75)12重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン22.6重量部、トルエン9.7重量部を攪拌混合した配合液を塗布して乾燥し乾燥後の厚みが27μmの保持層(2)を設置した。

5

10

15

20

この保持層(2)に屈折率 2. 20、平均粒子径約65 μ mの株式会社ユニオン製微小ガラス球(商品名、ユニビーズU-45NHAC)(3)を微小ガラス球の直径の50% ~80%が埋まるように設置した。

次に微小ガラス球(3)を設置した面に後述する表1に記載した性質を持つJSR株式会社製のビニルシクロペンタノルボルネン系樹脂(商品名、 $ARTON\ FX4727$)の10重量%のトルエン溶液を2回塗布乾燥し、2層の合計平均ドライ厚みが 21μ mの焦点形成層(4)を設置した。このとき保持層側の焦点形成層(4 a)の乾燥後の平均厚みが 11μ m、鏡面反射層側の焦点形成層(4 b)の乾燥後の平均厚みが 10μ mであった。

この焦点形成層 (4) の表面に、純度99.99%以上のアルミニウムを真空蒸着法により厚みが0.1 μ mの鏡面反射層となるように設置した。以下これを中間製品2と呼ぶ。この接着剤シート1の接着剤層 (7) を中間製品2のアルミ蒸着面に貼り合わせ、接着剤層 (7) が積層されている剥離紙を除去し、基材 (8) に貼り合わせ、次いで前記の工程フィルムとして用いた厚さ75 μ mの透明な帝人株式会社製のポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名、テイジンテトロンフィルムS-75)を剥離除去し、図6に示す断面構造を持った実施例2による本発明の再帰反射シートを得た。

得られた再帰反射シートについて、その剥離強度、剥離状態、再帰反射性能、破断時の 25 伸び率の測定および促進耐熱試験を行った。

剥離状態は、焦点形成層 (4) とガラス球 (3) との間および/または焦点形成層 (4) と保持層 (2) との層間で生じており、その剥離強度は (4) (4) (4) (2) (4)

破断時の伸びは27%であり、本発明の目的を満足するものであった。

促進耐熱試験においては、焦点形成層(4)とガラス球(3)との間および/または焦点形成層(4)と保持層(2)との層間で剥離していた。

以上のように、本発明の実施例2で得られた再帰反射シートは、剥離強度も適切であり、 5 剥離状態も、焦点形成層(4)と、ガラス球(3)および保持層(2)との層間で剥離するものであり、本発明の目的を満足するものであった。

実施例3

25

層(4a)を設置した。

工程フィルムとして厚さ 7 5 μ mの透明な帝人株式会社製のポリエチレンテレフタレートフィルム (商品名、テイジンテトロンフィルムS-75)を用い、その上に、日本カー バイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液 (商品名、ニッセツRS-1200)100重量部と、株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン樹脂溶液 (商品名、ニカラックMS-11)14重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン21.1重量部、トルエン5.3重量部を加え、攪拌混合した配合液をコーターにより塗布した後、乾燥して、乾燥後の厚みが18μmの表面層(1)を設置した。(図7を参照)

- 15 さらに上記の表面層(1)上に日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-3000)100重量部と住友バイエルウレタン株式会社製のイソシアネート架橋剤(商品名、スミジュールN-75)12重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン22.6重量部、トルエン9.7重量部を攪拌混合した配合液を塗布した後乾燥して、乾燥後の厚みが27μmの保持層(2)を設置した。
- 20 この保持層(2)に屈折率2.20、平均粒子径約65μmの株式会社ユニオン製の微小ガラス球(商品名、ユニビーズU-45NHAC)(3)を、微小ガラス球の直径の50%~80%が埋まるように設置した。

次に日本カーバイド工業株式会社製のブチルアクリレート/メチルメタアクリレート/ アクリル酸の重量平均分子量が約25万の共重合体をトルエン/キシレン/酢酸エチル/

ブタノールが13/49/28/10の比率で不揮発分が30%になるように希釈したアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-5000)100重量部と株式会社三和ケミカル製メチル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11) 5.5重量部に溶剤としてメチルイソブチルケトン7.1重量部、トルエン10.7重量部を加え混合攪拌した配合液を塗布した後乾燥して、平均の乾燥後の厚みが 16μ mの焦点形成層(4b)を設置した。

この焦点形成層(4b)の表面に純度99.99%以上のアルミニウムを真空蒸着法により厚みが0.1 μmの鏡面反射層となるように設置した。以下これを中間製品3と呼ぶ。この接着剤シート1の接着剤層(7)を中間製品3のアルミ製の鏡面反射層面に貼り合わせ、接着剤層(7)が積層されている剥離紙を除去し、基材(8)に貼り合わせた。次いで前記の工程フィルムとして用いた厚さ75μmの透明な帝人株式会社製のポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名、テイジンテトロンフィルムS-75)を剥離除去し、図7に示す断面構造を有する本発明の実施例3による再帰反射シートを得た。

得られた再帰反射シートについて、その剥離強度、剥離状態、再帰反射性能、破断時の 伸び率の測定および促進耐熱試験を行った。

剥離状態は、焦点形成層(4)とガラス球(3)との間および/または焦点形成層(4)と保持層(2)との層間で生じており、その剥離強度は1. ON/25mmであることが認められた。

再帰反射性能は、 $94 c d / l x / m^2$ であり、本発明の目的を満足するものであった。 破断時の伸びは 29%であり、本発明の目的を満足するものであった。

促進耐熱試験においては、焦点形成層 (4) とガラス球 (3) およびと保持層 (2) との間で剥離していた。

以上のように、本発明の実施例3で得られた再帰反射シートは、剥離強度も適度であり、 剥離状態も焦点形成層(4)とガラス球(3)および保持層(2)との間で剥離するもの であり、本発明の目的を満足するものであった。

実施例4

10

15

20

25

キャリアーフィルムとして厚さ75μmの透明なポリエチレンテレフタレートフィルム (帝人株式会社製、商品名、テイジンテトロンフィルムS-75)を用い、その上に、日

本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-1200)100重量部と、株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11)14重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン21.1重量部、トルエン5.3重量部を加え、攪拌混合した配合液を塗布、乾燥して、乾燥後の厚みが18μmの表面層(1)を設置した。(図8を参照)

5

10

15

20

25

さらに上記の表面層上に日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-3000)100重量部と住友バイエルウレタン株式会社製のイソシアネート架橋剤(商品名、スミジュールN-75)12重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン22.6重量部、トルエン9.7重量部を攪拌混合した配合液をコーターにより塗布した後、乾燥し乾燥後の厚みが27μmの保持層(2)を設置した。

この保持層(2)に屈折率2.20、平均粒子径約65 μ mの株式会社ユニオン製微小ガラス球(商品名、ユニビーズU-45NHAC)(3)を微小ガラス球の直径の50% \sim 80%が埋まるように設置した。

次に日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-5000) 100重量部と、株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11)5.5重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン7.1重量部、トルエン10.7重量部を加え混合攪拌した配合液を、焦点形成層(4b)として塗布した後、乾燥し2層の焦点形成層の乾燥後の平均合計厚みが21μmになるように焦点形成層を設置した。

この第2の焦点形成層の表面に真空蒸着法により純度99.99%以上のアルミニウム (6) を厚みが $0.1 \mu m$ の鏡面反射層となるように設置した。以下これを中間製品4と

呼ぶ。

5

この接着剤シート1の接着剤層 (7)を中間製品4のアルミ蒸着面に貼り合わせ、接着剤層 (7)が積層されている剥離紙を除去し、基材 (8)に貼り合わせ、次いで前記のキャリアーフィルムとして用いた厚さ75μmの透明な帝人株式会社製のポリエチレンテレフタレートフィルム (商品名、テイジンテトロンフィルムS-75)を剥離除去し、図8に示す断面構造を有する実施例4による本発明の再帰反射シートを得た。

この再帰反射シートについて、その剥離強度、剥離状態、再帰反射性能、破断時の伸び率測定および促進耐熱試験を行った。

剥離状態は、1. 1 N/2 5 mmで、焦点形成層(4)とガラス球(3) および保持層 10 (2) との間で剥離していた。

再帰反射性能は $89 \text{ c d} / 1 \text{ x} / \text{m}^2$ であり、本発明の目的を満足するものであった。 破断時の伸びは29%であり、本発明の目的を満足するものであった。

促進耐熱試験においては、焦点形成層(4)とガラス球(3)との間および/または焦点形成層(4)と保持層(2)との層間で剥離していた。

15 以上のように、本発明の実施例4で得られた再帰反射シートは、剥離強度も小さく、剥離状態も焦点形成層(4)とガラス球(3)および保持層(2)との間で剥離するものであり、本発明の目的を満足するものであった。

実施例5

20

実施例3において、焦点形成層(4 a)を構成する樹脂として後述する表1に記載した 性質を持つ日立化成株式会社製の脂環式アクリル樹脂(商品名、オプトレッツ OZ10 00)の15重量%トルエン溶液を用いた以外は同じ方法によって図7に示す断面構造を 持った本発明の実施例5による再帰反射シートを得た。この樹脂はトリシクロデシルメタ クリレートとメチルメタアクリレートの共重合体の構造を持っている。

得られた再帰反射シートについて、その剥離強度、剥離状態、再帰反射性能、破断時の 25 伸び率の測定および促進耐熱試験を行った。

剥離状態は、焦点形成層 (4) とガラス球 (3) および保持層 (2) との間で生じており、剥離強度は1. 4N/25mmであった。

再帰反射性能は、90 c d/l x/m²であり、本発明の目的を満足するものであった。

破断時の伸びは28%であり、本発明の目的を満足するものであった。

5

20

25

促進耐熱試験においても、焦点形成層 (4) とガラス球 (3) および保持層 (2) との間で部分的に剥離していた。

以上のように、本発明の実施例5で得られた再帰反射シートは、剥離強度も小さく、剥離状態も焦点形成層(4)とガラス球(3)との間および/または焦点形成層(4)と保持層(2)との層間で剥離するものであり、本発明の目的を満足するものであった。 実施例6

表面層として厚さ38μmの透明な帝人株式会社製のポリエチレンテレフタレートフィルム (商品名、テイジンテトロンフィルムSEW-38)を用い、その上に、日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液 (商品名、ニッセツRS-3000)100重量部と住友バイエルウレタン株式会社製のイソシアネート架橋剤 (商品名、スミジュールN-75)12重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン22.6重量部、トルエン9.7重量部を攪拌混合した配合液を塗布した後、乾燥し乾燥後の厚みが27μmの保持層(2)を設置した。(図7を参照)

15 この保持層(2)に屈折率2.20、平均粒子径約65μmの株式会社ユニオン製の微 小ガラス球(商品名、ユニビーズU-45NHAC)(3)を微小ガラス球の直径の50 %~80%が埋まるように設置した。

次に微小ガラス球(3)を設置した面に後述する表1に記載した性質を持つ $\int SR$ 株式会社製のビニルシクロペンタノルボルネン系樹脂(商品名、ARTON FX4727)の10重量%のトルエン溶液を塗布した後、乾燥して乾燥後の平均の厚みが 5μ mの焦点形成層(4a)を設置した。

次に日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-5000)100重量部と株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11)5.5重量部に溶剤としてメチルイソブチルケトン7.1重量部、トルエン10.7重量部を加え混合攪拌した配合液を塗布した後乾燥して、平均の乾燥後の厚みが16 μ mの焦点形成層(4b)を設置した。2層の焦点形成層の合計の乾燥後の平均の厚みが21 μ mであった。

この焦点形成層(4)の表面に真空蒸着法により純度99.99%以上のアルミニウム

を厚みが 0. 1 μ m の 鏡面 反射層となるように 設置 した。 以下これを中間製品 6 と呼ぶ。 この接着剤シート1 と中間製品 6 のアルミニウム製の 鏡面 反射層面 に貼り合わせ、 図 7 に示す断面構造を持った 実施 例 6 による本発明の 再帰 反射シートを 得た。

得られた再帰反射シートについて、その剥離強度、剥離状態、再帰反射性能、破断時の 伸び率の測定および促進耐熱試験を行った。

剥離状態は、焦点形成層(4)とガラス球(3)との間および/または焦点形成層(4)と保持層(2)との層間で生じており、剥離強度は、1.2N/25mmであることが認められた。

再帰反射性能は、92 c d / 1 x / m²であり、本発明の目的を満足するものであった。 破断時の伸びは93%と大きいが、所望の剥離状態が得られ本発明の目的を満足するも のであった。

10

20

促進耐熱試験においては、焦点形成層(4)とガラス球(3)との間および/または焦点形成層(4)と保持層(2)との層間で剥離していた。

以上のように、本発明の実施例6で得られた再帰反射シートは、剥離強度も小さく、剥 15 離状態も焦点形成層(4)とガラス球(3)との間および/または焦点形成層(4)と保 持層(2)との層間で剥離するものであり、本発明の目的を満足するものであった。 実施例7

工程フィルムとして厚さ 75μ mの透明な帝人株式会社製のポリエチレンテレフタレートフィルム (商品名、テイジンテトロンフィルムS -75) を用い、その上に、三井化学株式会社製のポリエステル樹脂溶液 (商品名、オレスターQ 203) 100 重量部と株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン系樹脂溶液 (商品名、ニカラックMS -11) 1 1. 6 重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン 33. 8 重量部、トルエン 14. 5 重量部を加え混合攪拌した樹脂液を塗布した後、乾燥し乾燥後の厚みが 18μ mの表面層 (1) を設置した。 (図 7 を参照)

25 さらに上記の表面層上に日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液(商品名、 ニッセツRS-3000)100重量部と住友バイエルウレタン株式会社製のイソシアネ ート架橋剤(商品名、スミジュールN-75)12重量部に、溶剤としてメチルイソブチ ルケトン22.6重量部、トルエン9.7重量部を攪拌混合した配合液を塗布した後、乾

燥し乾燥後の厚みが27μmの保持層(2)を設置した。

20

この保持層(2)に屈折率 2. 20、平均粒子径約 65 μ mの株式会社ユニオン製の微小ガラス球(商品名、ユニビーズU-45NHAC)(3)を微小ガラス球の直径の 50% \sim 80% が埋まるように設置した。

次に日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-50 000100 100 重量部と株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11) 5.5 重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン 7.1 重量部、トルエン 10.7 重量部を加え混合攪拌した配合液を塗布した後、乾燥し乾燥後の平均厚みが 16μ mの焦点形成層(4b)を設置した。 2 層の焦点形成層の合計の乾燥後の平均の厚みが 21μ mであった。

15 この焦点形成層 (4 b) の表面に真空蒸着法により純度 9 9 . 9 9 %以上のアルミニウムを厚みが 0 . 1 μ m の鏡面反射層として設置した。以下これを中間製品 7 と呼ぶ。

この接着剤シート1の接着剤層(7)を中間製品7のアルミ蒸着面に貼り合わせ、接着剤層(7)が積層されている剥離紙を除去し、基材(8)に貼り合わせ、次いで前記の工程フィルムとして用いた厚さ75 μ mの透明な帝人株式会社製のポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名、テイジンテトロンフィルムS-75)を剥離除去し、図7に示す断面構造を持った実施例7による本発明の再帰反射シートを得た。

得られた再帰反射シートについて、その剥離強度、剥離状態、再帰反射性能、破断時の 伸び率の測定および促進耐熱試験を行った。

剥離状態は、1. 1 N/2 5 mmで、焦点形成層(4)とガラス球(3)との間および **25** /または焦点形成層(4)と保持層(2)との層間で生じており、その剥離強度は1. 1 N/2 5 mmであることが認められた。

再帰反射性能は、 $91 \text{ c d} / 1 \text{ x} / \text{m}^2$ であり、本発明の目的を満足するものであった。 破断時の伸びは36%であり、本発明の目的を満足するものであった。

促進耐熱試験においては、焦点形成層(4)とガラス球(3)との間および/または焦点形成層(4)と保持層(2)との層間で剥離していた。

以上のように、本発明の実施例7で得られた再帰反射シートは、剥離強度も適度であり、 剥離状態も焦点形成層(4)とガラス球(3)との間および/または焦点形成層(4)と 保持層(2)との層間で剥離するものであり、本発明の目的を満足するものであった。 実施例8

キャリアーフィルムとして厚さ 75μ mの透明な帝人株式会社製のポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名、テイジンテトロンフィルムS -75)を用い、その上に、日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS -1200) 100 重量部と株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン樹脂溶液(商品名、ニカラック MS -11) 14 重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン 21.1 重量部、トルエン 5.3 重量部を加え、攪拌混合した配合液を塗布した後、乾燥し乾燥後の厚みが 18μ mの表面層(1)を設置した。(図 7 を参照)

10

さらに上記の表面層上に日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液(商品名、 15 ニッセツRS-3000)100重量部と住友バイエルウレタン株式会社製のイソシアネート架橋剤(商品名、スミジュールN-75)12重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン22.6重量部、トルエン9.7重量部を攪拌混合した配合液を塗布した後、乾燥し乾燥後の厚みが27μmの保持層(2)を設置した。

この保持層(2)に屈折率2.20、平均粒子径約65μmの株式会社ユニオン製の微 20 小ガラス球(商品名、ユニビーズU-45NHAC)(3)を微小ガラス球の直径の50 %~80%が埋まるようにして設置した。

次に三井化学株式会社製のポリエステル樹脂溶液(商品名、オレスターQ203)10 0重量部、株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニカラック MS-11)11.6重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン33.8重量部、ト

ルエン 14.5 重量部を加え混合攪拌した配合液を塗布した後、乾燥して、乾燥後の平均厚みが 16μ mの焦点形成層 (4b) を設置した。乾燥後の 2 層の焦点形成層の合計の平均の厚みが 21μ mであった。

この焦点形成層 (4) の表面に真空蒸着法により純度 99.99%以上のアルミニウム を厚みが 0.1 μ mの鏡面反射層 (6) となるように設置した。以下これを中間製品 8と 呼ぶ。

この接着剤シート1の接着剤層(7)を中間製品8のアルミニウム製の鏡面反射層面に 貼り合わせ、接着剤層(7)が積層されている剥離紙を除去し、基材(8)に貼り合わせ、 次いで前記のキャリアーフィルムとして用いた厚さ75μmの透明な帝人株式会社製のポ リエチレンテレフタレートフィルム(商品名、テイジンテトロンフィルムS-75)を剥 離除去し、図7に示す断面構造を持った実施例8による本発明の再帰反射シートを得た。

10

得られた再帰反射シートについて、その剥離強度、剥離状態、再帰反射性能、破断時の伸び率の測定および促進耐熱試験を行った。

剥離状態は焦点形成層 (4) とガラス球 (3) との間および/または焦点形成層 (4) 15 と保持層 (2) との層間で生じており、その剥離強度は 1 . 4N/25 mmであった。 再帰反射性能は、85 c d/1 x/ m^2 であり、本発明の目的を満足するものであった。 破断時の伸びは 33%であり、本発明の目的を満足するものであった。

促進耐熱試験においては、焦点形成層(4)とガラス球(3)との間および/または焦点形成層(4)と保持層(2)との間で部分的に剥離していた。

20 以上のように、本発明の実施例8で得られた再帰反射シートは、剥離強度も適度であり、 剥離状態も焦点形成層(4)とガラス球(3)との間および/または焦点形成層(4)と 保持層(2)との間で剥離するものであり、本発明の目的を満足するものであった。 実施例9

工程フィルムとして厚さ75μmの透明な帝人株式会社製のポリエチレンテレフタレー 25 トフィルム (商品名、テイジンテトロンフィルムS-75) を用い、その上に、日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液 (商品名、ニッセツRS-1200) 100重 量部と、株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン樹脂溶液 (商品名、ニカラックMS-11) 14重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン21.1重量部、トルエン5

. 3重量部を加え、攪拌混合した配合液を塗布した後、乾燥し乾燥後の厚みが18μmの表面層(1)を設置した。(図7を参照)

さらに上記の表面層上に大日本インキ化学工業株式会社製の塩酢ビ系樹脂(商品名、V CメジュウムS) 100重量部に前記VCメジュウムSにカーボンブラックを混ぜた着色剤(大日本インキ化学工業株式会社製の(商品名、VC墨)6.5重量部を攪拌混合した印刷インキを用いて外寸7mmの文字をグラビア印刷した後、乾燥し厚み約1μmの印刷層を設けた。

5

15

さらに上記の印刷層を設けた表面層上に日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液(商品名、ニカラックRS-3000)100重量部と住友バイエルウレタン株式会社製のイソシアネート架橋剤(商品名、スミジュールN-75)12重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン22.6重量部、トルエン9.7重量部を攪拌混合した配合液を塗布した後、乾燥し乾燥後の厚みが27 μ mの保持層(2)を設置した。

この保持層(2)に屈折率2.20、平均粒子径約65 μ mの株式会社ユニオン製の微小ガラス球(商品名、ユニビーズU-45NHAC)(3)をガラス球の直径の50%~80%が埋まるように設置した。

次に微小ガラス球(3)を設置した面に、後述する表1に記載した性質のJSR株式会 社製のビニルシクロペンタノルボルネン系樹脂(商品名、ARTON FX4727)の 10重量%のトルエン溶液を塗布した後、乾燥し乾燥後の平均厚みが 5μ mの焦点形成層 (4 a)を設置した。

次に日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-5000)100重量部と株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11)5.5重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン7.1重量部、トルエン10.7重量部を加え混合攪拌した配合液を塗布した後、乾燥し平均厚みが16μmの焦点形成層(4b)を設置した。乾燥後の2層の焦点形成層の合計の平均厚みが21μmであった。

この焦点形成層 (4b) の表面に真空蒸着法により純度 99.99 以上のアルミニウムを厚みが 0.1μ mの鏡面反射層として設置した。以下これを中間製品 9 と呼ぶ。

この接着剤シート1の接着剤層(7)を中間製品9のアルミニウム製の鏡面反射層面に

貼り合わせ、接着剤層(7)が積層されている剥離紙を除去し、基材(8)に貼り合わせ、 次いで前記の工程フィルムとして用いた厚さ75μmの透明な帝人株式会社製のポリエチ レンテレフタレートフィルム(商品名、テイジンテトロンフィルムS-75)を剥離除去 し、図7に示す断面構造を持った実施例9による本発明の再帰反射シートを得た。

5 得られた再帰反射シートについて、その剥離強度、剥離状態、再帰反射性能、破断時の 伸び率の測定および促進耐熱試験を行った。

剥離状態は焦点形成層(4)とガラス球(3)との間および/または焦点形成層(4)と保持層(2)との層間で生じており、その剥離強度は1.2N/25mmであった。

再帰反射性能は、 $94 c d / 1 x / m^2$ であり、本発明の目的を満足するものであった。 破断時の伸びは 28%であり、本発明の目的を満足するものであった。

促進耐熱試験においては、焦点形成層 (4) とガラス球 (3) との間および/または焦点形成層 (4) と保持層 (2) との間で剥離していた。

10

. 15

20

以上のように、本発明の実施例9で得られた再帰反射シートは、剥離強度も適度であり、 剥離状態も焦点形成層(4)とガラス球(3)との間および/または焦点形成層(4)と 保持層(2)との層間で剥離しており、本発明の目的を満足するものであった。 実施例10

工程フィルムとして、厚さ75μmの透明な帝人株式会社製のポリエチレンテレフタレートフィルム (商品名、テイジンテトロンフィルムS-75) の上に、日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液 (商品名、ニッセツRS-1200) 100重量部と株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン樹脂溶液 (商品名、ニカラックMS-11) 14重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン21.1重量部、トルエン5.3重量部を加え、攪拌混合した配合液を塗布した後、乾燥し厚さが18μmの表面層 (1) を設置した。 (図7を参照)

さらに上記の表面層(1)上に日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液(商 25 品名、RS-3000)100重量部と住友バイエルウレタン株式会社製のイソシアネート架橋剤(商品名、スミジュールN-75)12重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン22.6重量部、トルエン9.7重量部を攪拌混合した配合液をコーターにより塗布した後、乾燥して、乾燥後の厚みが27μmの保持層(2)を設置した。

この保持層(2)に屈折率2.20、平均粒子径約65 μ mの微小ガラス球(株式会社 ユニオン製、商品名、ユニビーズU-45NHAC)(3)を微小ガラス球の直径の50%~80%が埋まるように設置した。

次に微小ガラス球(3)を設置した面に後述する表1に記載した性質を持つJSR株式 会社製ビニルシクロペンタノルボルネン系樹脂(商品名、ARTON FX4727)の <math>10 重量%トルエン溶液を塗布した後乾燥し平均厚さが 5μ mの焦点形成層(4 a)を設置した。

次に積水化学工業株式会社製のブチラール樹脂粉末(商品名、エスレックB BH-6)をエタノール/トルエン= 1/1の混合溶媒で希釈して固形分が10重量%のブチラール樹脂溶液を得た。この溶液100重量部と株式会社三和ケミカル製メチル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11)1.8重量部を加え混合攪拌した配合液を塗布した後乾燥し平均厚みが 16μ mの焦点形成層(4b)を設置した。乾燥後の2層の焦点形成層の合計の平均厚さが 21μ mであった。

10

15

20

この焦点形成層(4)の表面に真空蒸着法により純度99.99%以上のアルミニウムを厚みが0.1 μ mの鏡面反射層として設置した。以下これを中間製品10と呼ぶ。

この接着剤シート1の接着剤層(7)を中間製品10のアルミニウム製の鏡面反射面に貼り合わせ、接着剤層(7)が積層されている剥離紙を除去し、基材(8)に貼り合わせ、次いで前記のキャリアーフィルムとして用いた帝人株式会社製の厚さ75μmの透明なポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名、テイジンテトロンフィルムS-75)を剥離除去し、図7に示す断面構造を持った実施例10による本発明の再帰反射シートを得た。得られた再帰反射シートについて、その剥離強度、剥離状態、再帰反射性能、破断時の伸び率および促進耐熱試験を行った。

剥離強度は1.0N/25mmで、焦点形成層(4)とガラス球(3)との間および/または焦点形成層(4)と保持層(2)との間で剥離していた。

25 再帰反射性能は、 $92 c d / 1 x / m^2$ であり、本発明の目的を満足するものであった。 破断時の伸びは 28%であり、本発明の目的を満足するものであった。

促進耐熱試験においては、焦点形成層 (4) とガラス球 (3) との間および/または焦点形成層 (4) と保持層 (2) との間で剥離していた。

以上のように、本発明の実施例10で得られた再帰反射シートは、剥離強度も適度であり、剥離状態も焦点形成層(4)とガラス球(3)との間および/または焦点形成層(4)と保持層(2)との間で剥離しており、本発明の目的を満足するものであった。 実施例11

キャリアーフィルムとして帝人株式会社製の厚さ75μmの透明なポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名、テイジンテトロンフィルムS-75)を用い、その上に、日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-1200)100重量部と、株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11)14重量部に溶剤としてメチルイソブチルケトン21.1重量部、トルエン5.3重量部を加え、攪拌混合した配合液を塗布した後乾燥し厚さ18μmの表面層(1)を設置した。

さらに上記の表面層(1)上に日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-3000)100重量部と住友バイエルウレタン株式会社製のイソシアネート架橋剤(商品名、スミジュールN-75)12重量部に溶剤としてメチルイソブチルケトン22.6重量部、トルエン9.7重量部を攪拌混合した配合液を塗布した後乾燥し厚さ27 μ mの保持層(2)を設置した。

15

この保持層(2)に株式会社ユニオン製の屈折率 2. 20、平均粒子径約65 μ mの微小ガラス球(商品名、ユニビーズU-45NHAC)(3)をガラス球の直径の50%~80%が埋まるように設置した。

次に積水化学工業株式会社製のブチラール樹脂粉末(商品名、エスレックB BH-6
25)をエタノール/トルエン=1/1の混合溶媒で溶解希釈して固形分が10%のブチラール樹脂溶液を得た。この溶液100重量部と株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11)1.8重量部を加え混合攪拌した配合液を塗布した後乾燥し平均厚さ8μmの焦点形成層(4b)を設置した。

次に日本カーバイド工業株式会社製のブチルアクリレート/メチルメタアクリレート/アクリル酸の共重合体のアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-5000)100重量部と、株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11)5.5 重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン7.1 重量部、トルエン10.7 重量部を加え混合攪拌した配合液を塗布した後、乾燥し、平均厚みが10 μ mの焦点形成層(4 c)を設置した。乾燥後の3層の焦点形成層の合計の平均厚みが21 μ mであった。

この焦点形成層(4c)の表面に真空蒸着法により純度 99.99 以上のアルミニウムを厚みが 0.1μ mの鏡面反射層として設置した。以下これを中間製品 11 と呼ぶ。

10 この接着剤シート1の接着剤層(7)を中間製品11のアルミニウム製の鏡面反射層面に貼り合わせ、接着剤層(7)が積層されている剥離紙を除去し、基材(8)に貼り合わせ、次いで前記のキャリアーフィルムとして用いた帝人株式会社製の厚さ75μmの透明なポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名、テイジンテトロンフィルムS-75)を剥離除去し、実施例11による本発明の再帰反射シートを得た。

15 実施例12

20

25

5

工程フィルムとして帝人株式会社製の厚さ 7 5 μ mの透明なポリエチレンテレフタレートフィルム (商品名、テイジンテトロンフィルムS-75)を用い、その上に、日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液 (商品名、ニッセツRS-1200)100重量部と、株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン樹脂溶液 (商品名、ニカラックMS-11)14重量部に溶剤としてメチルイソブチルケトン21.1重量部、トルエン5.3重量部を加え、攪拌混合した配合液を塗布した後、乾燥し、厚みが18μmの表面層 (1)を設置した。

さらに上記の表面層(1)上に、日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-3000)100重量部と住友バイエルウレタン株式会社製のイソシアネート架橋剤(商品名、スミジュールN-75)12重量部に溶剤としてメチルイソブチルケトン22.6重量部、トルエン9.7重量部を攪拌混合した配合液を塗布した後乾燥し厚みが27μmの保持層(2)を設置した。

この保持層(2)に株式会社ユニオン製の屈折率2.20、平均粒子径約65 μmの微

小ガラス球(商品名、ユニビーズU-45NHAC) (3) をガラス球の直径の50%~80%が埋まるように設置した。

次に微小ガラス球を設置した面に、東レ・ダウコーニング・シリコーン製シリコン化合物 (商品名、 SR2405)を塗布した後乾燥し平均厚みが 3μ mの焦点形成層 (4 a) を設置した。

次に日本カーバイド工業株式会社製のブチルアクリレート/メチルメタアクリレート/アクリル酸の共重合体のアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-5000)100重量部と株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11)5.5重量部に溶剤としてメチルイソブチルケトン7.1重量部、トルエン10.7重量部を加え混合攪拌した配合液を塗布した後乾燥し平均厚みが18μmの焦点形成層(4b)を設置した。

この焦点形成層(4b)の表面に真空蒸着法により純度 99.99%以上のアルミニウムを厚みが 0.1μ mの鏡面反射層として設置した。以下これを中間製品 12と呼ぶ。

この接着剤シート1の接着剤層(7)を中間製品12のアルミニウム製の鏡面反射層面に貼り合わせ、接着剤層(7)が積層されている剥離紙を除去し、基材(8)に貼り合わせ、次いで前記のキャリアーフィルムとして用いた帝人株式会社製の厚さ75μmの透明なポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名、テイジンテトロンフィルムS-75)を剥離除去し、図7に示す断面構造を持った実施例12による本発明の再帰反射シートを得た。

20 実施例13

5

10

15

25

工程フィルムとして帝人株式会社製の厚さ 75μ mの透明なポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名、テイジンテトロンフィルムS-75)を用い、その上に、日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-1200) 100重量部と株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11) 14重量部に溶剤としてメチルイソブチルケトン 21. 1重量部、トルエン 5. 3重量部を加え、攪拌混合した配合液を塗布した後、乾燥し、厚みが 18μ mの表面層(1)を設置した。

さらに上記の表面層(1)上に日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液(商

品名、ニッセツRS-3000) 100重量部と住友バイエルウレタン株式会社製のイソシアネート架橋剤(商品名、スミジュールN-75) 12重量部に溶剤としてメチルイソブチルケトン22.6重量部、トルエン9.7重量部を攪拌混合した配合液を塗布した後乾燥し厚みが27μmの保持層(2)を設置した。

5 この保持層(2)に株式会社ユニオン製の屈折率2.20、平均粒子径約65μmの微 小ガラス球(商品名、ユニビーズU-45NHAC)(3)を微小ガラス球の直径の50 %~80%が埋まるように設置した。

次に微小ガラス球(3)を設置した面に旭硝子株式会社製のフッ素系樹脂(商品名、ルミフロン LF-100)を塗布した後乾燥し平均厚みが 1μ mの焦点形成層(4a)を設置した。

次に日本カーバイド工業株式会社製のブチルアクリレート/メチルメタアクリレート/アクリル酸の共重合体のアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-5000)100重量部と株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11)5.5重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン7.1重量部、トルエン10.7重量部を加え混合攪拌した配合液を塗布した後、乾燥し、平均厚みが20μmの焦点形成層(4b)を設置した。

この焦点形成層 (4b) の表面に真空蒸着法により純度 99.99 %以上のアルミニウムを厚みが 0.1μ mの鏡面反射層として設置した。以下これを中間製品 13 と呼ぶ。

この接着剤シート1の接着剤層(7)を中間製品13のアルミニウム製の鏡面反射層面 に貼り合わせ、接着剤層(7)が積層されている剥離紙を除去し、基材(8)に貼り合わせ、次いで前記のキャリアーフィルムとして用いた帝人株式会社製の厚さ75μmの透明なポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名、テイジンテトロンフィルムS-75)を剥離除去し、図7に示す断面構造を持った実施例13による本発明の再帰反射シートを 得た。

25 実施例14

10

15

帝人株式会社製の厚さ 7 5 μ m の透明なポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名、 テイジンテトロンフィルムS - 7 5)の上に、日本カーバイド工業株式会社製アクリル樹 脂溶液(商品名、ニッセツR S - 1 2 0 0) 1 0 0 重量部と株式会社三和ケミカル製メチ

ル化メラミン樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11) 14 重量部に溶剤としてメチルイソブチルケトン 21.1 重量部、トルエン 5.3 重量部を加え、攪拌混合した配合液を塗布した後、乾燥し、厚みが 18μ mの表面層(1)を設置した。

さらに上記の表面層(1)上に日本カーバイド工業株式会社製アクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-3000)100重量部と住友バイエルウレタン株式会社製イソシアネート架橋剤(商品名、スミジュールN-75)12重量部に溶剤としてメチルイソブチルケトン22.6重量部、トルエン9.7重量部を攪拌混合した配合液を塗布した後乾燥し、厚みが27 μ mの保持層を設置した。

この保持層に株式会社ユニオン製の屈折率2.20、平均粒子径約65 μ mの微小ガラ 10 ス球 (商品名、ユニビーズU-45NHAC) をガラス球の直径の50%~80%が埋まるように設置した。

・ 次に微小ガラス球面にイーストマンケミカル社製セルロース誘導体(商品名、CAB-381-0.5)の20%酢酸ブチル溶液を塗布した後乾燥し平均厚みが3 μ mの焦点形成層(4a)を設置した。

次に日本カーバイド工業株式会社製ブチルアクリレート/メチルメタアクリレート/アクリル酸の共重合体のアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-5000)100重量部と株式会社三和ケミカル製メチル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11)5.5重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン7.1重量部、トルエン10.7重量部を加え、混合攪拌した配合液を塗布した後、乾燥し、平均厚みが18μmの焦点形成層(4b)を設置した。

この焦点形成層(4b)の表面に真空蒸着法により純度 99.99%以上のアルミニウムを厚みが 0.1μ mの鏡面反射層として設置した。以下これを中間製品 14 と呼ぶ。

この接着シート1と中間製品14のアルミ蒸着面とを貼り合わせ、帝人株式会社製の厚さ75μmの透明なポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名、テイジンテトロンフィルムS-75)を剥離除去し、図7に示される構造を持った実施例14による本発明の再帰反射シートを得た。

実施例15

25

帝人株式会社製の厚さ 75μ mの透明なポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名、テイジンテトロンフィルムS-75)の上に、日本カーバイド工業株式会社製アクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-1200)100重量部と株式会社三和ケミカル製メチル化メラミン樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11)14重量部に溶剤としてメチルイソブチルケトン21. 1重量部、トルエン5. 3重量部を加え、攪拌混合した配合液を塗布した後乾燥し厚みが 18μ mの表面層(1)を設置した。

5

10

さらに上記の表面層(1)上に日本カーバイド工業株式会社製アクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-3000)100重量部と住友バイエルウレタン株式会社製イソシアネート架橋剤(商品名、スミジュールN-75)12重量部に溶剤としてメチルイソブチルケトン22.6重量部、トルエン9.7重量部を攪拌混合した配合液を塗布した後乾燥し厚みが27 μ mの保持層を設置した。

この保持層に株式会社ユニオン製の屈折率 2. 20、平均粒子径約65 μ mの微小ガラス球(商品名、ユニビーズU-45NHAC)をガラス球の直径の50%~80%が埋まるように設置した。

75 次に微小ガラス球を設置した面に日本カーバイド工業製アクリル樹脂(商品名、ニッセツMM-075A1)50重量部とイーストマンケミカル社製セルロース誘導体(商品名、CAB-381-0.5)の20%酢酸ブチル溶液80重量部を攪拌混合した配合液を塗布した後乾燥し平均厚みが4μmの焦点形成層(4a)を設置した。

次に日本カーバイド工業株式会社製プチルアクリレート/メチルメタアクリレート/ア 20 クリル酸の共重合体のアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-5000)100重量 部と株式会社三和ケミカル製メチル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11)5.5重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン7.1重量部、トルエン10.7重量部を加え、混合攪拌した配合液を塗布した後乾燥し平均厚みが17μmの焦点形成層(4b)を設置した。

この接着シート1と中間製品15のアルミ蒸着面とを貼り合わせ、帝人株式会社製の厚さ75μmの透明なポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名、テイジンテトロンフ

ィルムS-75)を剥離除去し、図7に示される構造を持った実施例15による本発明の 再帰反射シートを得た。

実施例16

実施例1において、

5 微小ガラス球 (3)を設置した面に後述する表1に記載の性質を持つJSR株式会社製のビニルシクロペンタノルボルネン系樹脂(商品名、ARTON FX4727)の不揮発分20重量%となるトルエン溶液をコーターにより塗布した後乾燥して、乾燥後の平均厚みが21μmの焦点形成層(4)を設置する代わりに、

日本カーバイド工業株式会社製のブチルアクリレート/メチルメタアクリレート/アクリ
10 ル酸の重量平均分子量約25万の共重合体をトルエン/キシレン/酢酸エチル/ブタノー
ルが13/49/28/10の比率で不揮発分が30%になるように希釈したアクリル樹
脂溶液(商品名、ニッセツRS-5000)100重量部と株式会社三和ケミカル製のメ
チル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11)5.5重量部に、溶剤とし
てメチルイソブチルケトン7.1重量部、トルエン10.7重量部を加え混合攪拌した配
15 合液を塗布した後乾燥して、平均の厚みが20.5μmの焦点形成層(4a)を設置した。
次いで、F5420/SZ6030/MIBKを41/59/203の比率で混合攪拌し
た配合液を塗布した後乾燥して、(4a)と合計で平均の厚みが21μmの焦点形成層
(4b)を設置した以外は実施例1と同様にして実施例16による本発明の再帰反射シートを得た。

20 実施例17

実施例16において、焦点形成層(4a)の平均厚みを 20μ mとし、次いでF5420 / SZ6030 / MIBKを77/23/93 の比率で混合攪拌した配合液を塗布した後乾燥して、(4a) と合計で平均の厚みが 21μ mの焦点形成層(4b) を設置した以外は実施例16 と同様にして実施例17による本発明の再帰反射シートを得た。

25 実施例18

実施例16において、焦点形成層(4a)の平均厚みを 19.5μ mとし、次いで、SZ6030/MIBKを / の比率で混合攪拌した配合液を塗布した後乾燥して(4a)と合計で平均の厚みが 20μ mの焦点形成層(4b)を設置し、次いでF5420/SZ

6030/MIBKを77/23/93の比率で混合攪拌した配合液を塗布した後乾燥して、(4a)及び(4b)と合計で平均の厚みが21μmの焦点形成層(4c)を設置した以外は実施例16と同様にして実施例18による本発明の再帰反射シートを得た。 実施例19

実施例18において、(4a)と(4b)の順番を入れ替えた態様である。即ち、SZ6 5 030/MIBKを / の比率で混合攪拌した配合液を塗布した後乾燥して、平均厚み 1μmの焦点形成層(4a)を設置し、次いで、日本カーバイド工業株式会社製のブチル アクリレート/メチルメタアクリレート/アクリル酸の重量平均分子量約25万の共重合 体をトルエン/キシレン/酢酸エチル/ブタノールが13/49/28/10の比率で不 10 揮発分が30%になるように希釈したアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-500 0) 100 重量部と株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニ カラックMS-11)5.5 重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン7.1 重量部、 トルエン10.7 重量部を加え混合攪拌した配合液を塗布した後乾燥して、(4a)と併 せて平均の厚みが 20μ mの焦点形成層(4b)を設置した。次いでF5420/SZ615 030/MIBKを77/23/93の比率で混合攪拌した配合液を塗布した後乾燥して、 (4 a) 及び (4 b) と合計で平均の厚みが 2 1 μ mの焦点形成層 (4 c) を設置した以 外は実施例18と同様にして実施例19による本発明の再帰反射シートを得た。

実施例20

実施例19において、(4b)と(4c)の順番を入れ替えた態様である。実施例19の (4a)を形成後、次いでF5420/SZ6030/MIBKを77/23/93の比率で混合攪拌した配合液を塗布した後乾燥して、(4a)と合計で平均厚み2μmの焦点形成層(4b)を形成した。次いで、日本カーバイド工業株式会社製のブチルアクリレート/メチルメタアクリレート/アクリル酸の重量平均分子量約25万の共重合体をトルエン/キシレン/酢酸エチル/ブタノールが13/49/28/10の比率で不揮発分が30%になるように希釈したアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-5000)100重量部と株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11)5.5重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン7.1重量部、トルエン10.7重量部を加え混合攪拌した配合液を塗布した後乾燥して、(4a)と(4b)と

併せて平均の厚みが 21μ mの焦点形成層(4c)を設置した以外は実施例19と同様にして実施例20による本発明の再帰反射シートを得た。

実施例21

実施例1において、

5 微小ガラス球(3)を設置した面に後述する表1に記載の性質を持つJSR株式会社製の ビニルシクロペンタノルボルネン系樹脂(商品名、ARTON FX4727)の不揮発 分20重量%となるトルエン溶液をコーターにより塗布した後乾燥して、乾燥後の平均厚 みが21μmの焦点形成層(4)を設置する代わりに、

日本カーバイド工業株式会社製のブチルアクリレート/メチルメタアクリレート/アクリル酸の重量平均分子量約25万の共重合体をトルエン/キシレン/酢酸エチル/ブタノールが13/49/28/10の比率で不揮発分が30%になるように希釈したアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-5000)100重量部と株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11)5.5重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン7.1重量部、トルエン10.7重量部を加え混合攪拌した配

合液を塗布した後乾燥して、平均の厚みが 20μ mの焦点形成層(4a)を設置した。 次いで、SZ6030/RS-5000/MIBKを<math>10/90/200で攪拌混合し、 (4a) と併せて厚さ 21μ mの(4b) を設置し、ついで、F5420/MIBKを<math>5/95で攪拌混合し、(4a)、(4b) と併せて厚さ 22μ mの(4c) を設置した 以外は、実施例1と同様にして実施例21による本発明の再帰反射シートを得た。

20 実施例 2 2

15

実施例21において、(4b)の組成をSZ6030/RS-5000/MIBKを<math>50/50/500で攪拌混合したものを用いた以外は実施例21と同様にして、実施例22による本発明の再帰反射シートを得た。

実施例23

25 実施例21において、(4b)の組成をSZ6030/RS-5000/MIBKを50 /10/500で攪拌混合したものを用いた以外は実施例21と同様にして、実施例23 による本発明の再帰反射シートを得た。

実施例24

実施例21において、(4c)の組成をF5420/SZ6030/MIBKの比率を77/23/200とした以外は、実施例21と同様にして実施例24による本発明の再帰 反射シートを得た。

実施例25

5 実施例22において、(4c)の組成をF5420/SZ6030/MIBKの比率を7 7/23/200とした以外は、実施例22と同様にして実施例25による本発明の再帰 反射シートを得た。

実施例26

実施例23において、(4c)の組成をF5420/SZ6030/MIBKの比率を7 10 7/23/200とした以外は、実施例23と同様にして実施例26による本発明の再帰 反射シートを得た。

実施例27

実施例1において、

微小ガラス球(3)を設置した面に後述する表1に記載の性質を持つJSR株式会社製の 15 ビニルシクロペンタノルボルネン系樹脂(商品名、ARTON FX4727)の不揮発 分20重量%となるトルエン溶液をコーターにより塗布した後乾燥して、乾燥後の平均厚 みが21μmの焦点形成層(4)を設置する代わりに、

日本カーバイド工業株式会社製のブチルアクリレート/メチルメタアクリレート/アクリル酸の重量平均分子量約25万の共重合体をトルエン/キシレン/酢酸エチル/ブタノー20 ルが13/49/28/10の比率で不揮発分が30%になるように希釈したアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-5000)100重量部と株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11)5.5重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン7.1重量部、トルエン10.7重量部を加え混合攪拌した配合液を塗布した後乾燥して、平均の厚みが20μmの焦点形成層(4a)を設置した。

25 次いで、F 5 4 2 0 / M I B K を 5 / 9 5 の比率で攪拌混合し、厚さ 1 μ m の (4 b) を設置し、ついで、S Z 6 0 3 0 / R S - 5 0 0 0 / M I B K の比率を 1 0 / 9 0 / 5 0 0 で攪拌混合し、(4 a)、(4 b)と併せて厚さ 2 1 μ m の (4 c)を設置した以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2 7 による本発明の再帰反射シートを得た。

実施例28

実施例27において、(4c)の組成をSZ6030/RS-5000/MIBKの比率を50/50/500とした以外は実施例27と同様にして実施例28による本発明の再帰反射シートを得た。

5 実施例29

実施例27において、(4c)の組成をSZ6030/RS-5000/MIBKの比率を<math>90/10/500とした以外は実施例27と同様にして実施例29による本発明の再帰反射シートを得た。

実施例30

10 実施例27において、(4b)の組成をF5420/SZ6030/MIBKの比率を77/23/200とした以外は実施例27と同様にして実施例30による本発明の再帰反射シートを得た。

実施例31

実施例28において、(4b)の組成をF5420/SZ6030/MIBKの比率を7 15 7/23/200とした以外は実施例28と同様にして実施例31による本発明の再帰反射シートを得た。

実施例32

実施例29において、(4b)の組成をF5420/SZ6030/MIBKの比率を77/23/200とした以外は実施例29と同様にして実施例32による本発明の再帰反射シートを得た。

比較例1

20

実施例1において、焦点形成層(4 a)を構成する樹脂として、日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-5000)100重量部と株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11)5.

25 5重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン7.1重量部、トルエン10.7重量部 を加え混合攪拌した配合液を用いた以外は同じ方法によって、図1に示す断面構造を持っ た比較再帰反射シート1を得た。

得られた比較再帰反射シート1について、その剥離強度、剥離状態、再帰反射性能、破

断時の伸び率の測定および促進耐熱試験を行った。

剥離強度は、16.0/25mmで、反射シートが接着剤層(7)と基材(8)の間で 剥離した。

再帰反射性能は、 $107cd/lx/m^2$ であり、本発明の目的を満足するものであっ 5 た。

破断時の伸びは32%であり、本発明の目的を満足するものであった。

促進耐熱試験においては、反射シートが接着剤層 (7) と基材 (8) の間で剥離した。 以上のように、比較例1で得られた比較再帰反射シート1は、剥離強度は大きいが、剥離状態は反射シートの接着剤層 (7) と基材 (8) の間で剥離するものであり、本発明の目的を満足するものではなかった。

比較例2

10

15

20

実施例3において、表面層を構成する樹脂として日本カーバイド工業株式会社製の塩化ビニル樹脂(商品名、ハイエスフイルムN-15F)、焦点形成層(4a)を構成する樹脂として日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-5000)100重量部と株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11)5.5重量部を配合した樹脂、焦点形成層(4b)を構成する樹脂として三井化学株式会社製のポリエステル樹脂溶液(商品名、オレスターQ203)100重量部と株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11)11.6重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン33.8重量部、トルエン14.5重量部を加え、混合攪拌した配合液を用いた以外は、同じ方法によって図7に示す断面構造を持った比較再帰反射シート2を得た。

得られた比較再帰反射シート2について、その剥離強度、剥離状態、再帰反射性能、破 断時の伸び率の測定および促進耐熱試験を行った。

剥離強度は、15.0N/25mmで、反射シートの接着剤層 (7) と基材 (8) の間 で剥離した。

再帰反射性能は、 $95 \text{ c d} / 1 \text{ x} / \text{m}^2$ であり、本発明の目的を満足するものであった。 しかし、破断時の伸びは150%であり、所望の剥離状態が得られず、本発明を満足するものではなかった。

促進耐熱試験においては、反射シートの接着剤層(7)と基材(8)の間で剥離した。 以上のように、比較例2で得られた比較再帰反射シート2は、剥離強度は大きいが、剥離状態は反射シートの接着剤層(7)と基材(8)の間で剥離するもので、本発明の目的を満足するものではなかった。

5 比較例3

10

実施例3において焦点形成層を構成する樹脂として日本カーバイド工業株式会社製のアクリル樹脂溶液(商品名、ニッセツRS-5000)100重量部に、CAB溶液(イーストマンケミカル社製、商品名、CAB-381-0.5、CABの固形分20重量%の酢酸ブチル溶液)108重量部、株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン系樹脂溶液(商品名、ニカラックMS-11)5.5重量部に、溶剤としてメチルイソブチルケトン2.4重量部、トルエン3.7重量部を混合攪拌した配合液を用いた以外は同じ方法によって図7に示す断面構造を持った比較再帰反射シート3を得た。

得られた比較再帰反射シート3の剥離強度、剥離状態、再帰反射性能、破断時の伸び率の測定および促進耐熱試験を行った。

15 剥離強度は8.5 N/25 mmで、反射シートの接着剤層(7) と基材(8) の間で剥離した。

再帰反射性能は、 $80 c d / l x / m^2$ であり、本発明の目的を満足するものであった。 破断時の伸びは32%であり、本発明の目的を満足するものであった。

促進耐熱試験において、反射シートの接着剤層(7)と基材(8)の間で剥離した。

20 以上のように、比較例3で得られた比較再帰反射シート3は、剥離状態は反射シートの接着剤層(7)と基材(8)の間で剥離するもので、本発明の目的を満足するものではなかった。

上記の実施例および比較例に記載の再帰反射シートの焦点形成層に用いた樹脂の性能を 比較して表1に示す。

25 実施例1~4および実施例6~11における焦点形成層(4)に用いた樹脂は、脂環式ポリオレフィン樹脂であるビニルシクロペンタンノルボルネン樹脂であり、実施例5において用いた樹脂は脂環式アクリル樹脂であり、実施例12における焦点形成層(4)に用いた樹脂はシリコン化合物であり、実施例13における焦点形成層(4)に用いた樹脂は

フッ素系樹脂であり、実施例14における焦点形成層(4)に用いた樹脂はセルロース誘導体であり、実施例15における焦点形成層(4)に用いた樹脂はアクリル樹脂にセルロース誘導体を添加したものである。一方、比較例1~2で用いた樹脂はアクリル樹脂、比較例3で用いた樹脂はアクリル樹脂にセルロースアセテートブチレート樹脂を添加したものである。

5

10

実施例の焦点形成層に用いた脂環式ポリオレフィン樹脂および脂環式アクリル樹脂、セルロース誘導体のガラス転移温度はいずれも95℃以上であるのに対して、比較例で用いた従来公知の樹脂はガラス転移温度が35℃以下である。一般に、樹脂がガラス転移温度以上の温度にさらされると、隣接する層との密着が増大する。一方、通常の交通標識や車両ナンバープレートなどの再帰反射製品が用いられる環境においては温度は、100℃を超えることはまれである。従って、このようなガラス転移温度の違いは実用面において、本発明の再帰反射シートが高温の環境下にさらされた際に、焦点形成層(4)とガラス球(3)または/および保持層(2)の間の剥離強度が増大しにくいので好ましい。

実施例の焦点形成層に用いた脂環式ポリオレフィン樹脂および脂環式アクリル樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂の吸水率はいずれも1.0%以下であるのに対して、比較例で用いた従来公知の樹脂の吸水率は2.3%以上と大きい。このような吸水率の違いは実使用下で再帰反射シートが雨水、霧や露などの湿潤環境下にさらされた際に、焦点形成層(4)が吸水して使用中に意図せぬ剥離が生じにくいので好ましい。

実施例の焦点形成層に用いた脂環式ポリオレフィン樹脂および脂環式アクリル樹脂、セ ルロース誘導体、シリコン樹脂、フッ素樹脂の吸湿後の寸法変化率はいずれも0.12% 以下であるのに対して、比較例で用いた従来公知の樹脂の吸湿後の寸法変化率は0.26%以上と大きい。このように吸湿後の寸法変化率が大きいと、実用面において、再帰反射シートが雨水、霧や露などの湿潤環境下にさらされた際に、焦点形成層(4)が吸湿して、使用中に意図せぬ剥離が生るので好ましくない。

25 さらに、実施例で用いた樹脂の全光線透過率は、比較例で用いた従来公知の樹脂の全光 線透過率と同様に88%以上の優れた光線透過率であるので、優れた再帰反射性能を保持 することができる。

表1

	焦点調節層(4a)に用いた樹脂		ガラス 転移点	吸水率	吸温後の 寸法変化率	全光線 透過率
	樹脂構造	製品名	(℃)	(%)	(%)	(–).
実施例1	ピニルシクロペンタン ノルポルネン樹脂	ARTON FX4727	120	0.2	0.02	94
実施例2	ピニルシクロペンタン ノルポルネン樹脂	ARTON FX4727	120	0.2	0.02	94
実施例3	ビニルシクロペンタン ノルポルネン樹脂	ARTON FX4727	120	0.2	0.02	94
実施例4	ビニルシクロペンタン ノルボルネン樹脂	ARTON FX4727	120	0.2	0.02	94
実施例5	脂環式アクリル樹脂	オプトレッツ OZ1000	105	1.0	0.09	95
実施例6	ピニルシクロペンタン ノルボルネン樹脂	ARTON FX4727	120	0.2	0.02	94
実施例7	ピニルシクロペンタン ノルボルネン樹脂	ARTON FX4727	120	0.2	0.02	94
実施例8	ビニルンクロペンタン ノルボルネン樹脂	ARTON FX4727	120	0.2	0.02	94
実施例9	ピニルシクロペンタン ノルボルネン樹脂	ARTON FX4727	120	0.2	0.02	94
実施例10	ピニルシクロペンタン ノルボルネン樹脂	ARTON FX4727	120	0,2	0.02	94
実施例11	ビニルシクロペンタン ノルボルネン樹脂	ARTON FX4727	120	0.2	0.02	94
実施例12	シリコン系樹脂	SR2405		0.3	0.04	88
実施例13	フッ索系樹脂	ルミフロン LF-100		0.3	0.03	85
実施例14	セルロース誘導体	CAB381-0.5	130	1.7	0.11	89
実施例15	アクリル樹脂 セルロース誘導体	MM075A1 CAB381-0.5	120	1.8	0.12	90
比較例1	アクリル樹脂	RS5000	22	2.3	0.30	92
比較例2	アクリル樹脂	RS5000	22	2.3	0.30	92
比較例3	アクリル樹脂 セルロースアセテートフ・チレート	RS5000 CAB381-0.5	35	1.8	0.26	90

シリコン化合物・フッ案系樹脂は一般的なTgの概念に適応しない。

上記実施例 $1\sim15$ および比較例 $1\sim3$ で作製した試験片の性能試験の結果を表2に示す。

実施例 $1 \sim 15$ における本発明の再帰反射シートは、いずれも比較例 $1 \sim 3$ と同じような再帰反射性能を有している。

5 実施例1~15における本発明の再帰反射シートの剥離強度は、いずれも4.5N/25mm以下であり、基材と接着剤層の間で剥離することなく、剥離状態は、焦点形成層とガラス球及び保持層との間の剥離、又は焦点形成層自体の破壊が生じて、再帰反射性能はなかった。これに対して、従来技術による比較例1~3による比較再帰反射シートの剥離強度は8.5~16.0N/25mmと大きく、剥離状態はいずれも接着剤層と基材の間の剥離であり、反射性能を維持していた。

さらに促進耐熱試験後の剥離状態においても、実施例1~15における本発明の再帰反射シートは基材と接着剤層の間で剥離することなく、剥離状態は焦点形成層とガラス球及び保持層との間の剥離又は焦点形成層自体の破壊が生じて、再帰反射性能はなかった。これに対して、従来技術による比較例1~3の比較再帰反射シートの剥離はいずれも接着剤層と基材の間で生じており反射性を維持していた。

さらに、実施例1~5および実施例7~15における本発明の再帰反射シートの破断時の伸び率は26~33%と小さいにもかかわらず、焦点形成層(4)とガラス球(3)および保持層(2)との間で容易に剥離が生じて再帰反射性能を完全に消失することが出来る。一方、従来公知のリリース層を設置した再帰反射シートで開示された破断時の伸び率0 は80%と大きい。また、比較例1および3における再帰反射シートの破断時の伸び率も32%と小さいにもかかわらず、剥離状態はいずれも接着剤層と基材の間の剥離であり反射性能を維持していた。

15

表2

	剥離強度	剥離 状態	再帰反射 性能	破断時の 伸び率	耐熱 促進 試 験
	(N/25mm)	(-)	$(cd/lx/m^2)$	(%)	(—)
実施例1	0.2	A1	95	26	A1
実施例2	0.4	A1	93	27	A1
実施例3	1.0	A1	94	29	· A1
実施例4	1.1	В	89	29	В
実施例5	1.4	A1	90	28	A1
実施例6	1.2	A1 .	92	93	A1
実施例7	1.1	A1	91	36	A1
実施例8	1.4	A1	85	33	A1
実施例9	1.2	A1	94	28	A1
実施例10	1.0	A1	92	28	A1
実施例11	1.9	A1	89	21	A1
実施例12	1.3	A1	81	28	A1
実施例13	1.1	A1	84	27	A1
実施例14	3.1	A1	88	29	A1
実施例15	4.5	A2	83 30		A2
比較例1	16.0	С	107 32		С
比較例2	15.0	Ċ	95	95 150	
比較例3	8.5	C	80	32	С

上記実施例16~32で作製した試験片の性能試験の結果を表3に示す。

表3

別離 強度							
(N/25mm) (一) (cd/k/m) (%) (一) (一) (一) 実施例16 1.5 E 91 27 E E 度 度施例17 12 E 90 28 E E 度 実施例18 1.3 F 97 29 F F 原 東施例19 1.3 F 94 29 F F 原 東施例20 1.8 C 99 30 C H 実施例21 1.3 F 92 35 F F 原 実施例22 1.3 F 92 25 F F 原 実施例23 1.2 F 92 27 F F 東施例24 1.0 F 93 29 F F 原 東施例24 1.0 F 93 29 F F 原 東施例26 1.0 F 93 29 F F 原 東施例26 1.0 F 99 31 F F 東 東 東 東 東 東 東 東 東 東 東 東 東 東 東 東 東		1	I		1	1	
実施例16 1.5 E 91 27 E E 実施例17 1.2 E 90 28 E E 実施例18 1.3 F 97 29 F F 実施例19 1.3 F 94 29 F F 実施例20 1.8 C 99 30 C H 実施例20 1.8 C 99 30 C H 実施例20 1.8 C 99 30 C H 実施例21 1.3 F 92 35 F F 実施例22 1.3 F 92 25 F F 実施例23 1.2 F 92 27 F F 実施例24 1.0 F 93 29 F F 実施例25 1.0 F 93 30 F F 実施例26 1.0 F 99 31 F F 実施例27 1.3 A4、D、F 98 20 A4、D、F		T ·	状態	理能	5	促進試験	刺離試験
実施例17 12 E 90 28 E E 実施例18 1.3 F 97 29 F F 実施例19 1.3 F 94 29 F F 実施例20 1.8 C 99 30 C H 実施例20 1.8 C 99 30 C H 実施例21 1.3 F 92 35 F F 実施例22 1.3 F 92 25 F F 実施例23 1.2 F 92 27 F F 実施例23 1.2 F 92 27 F F 実施例24 1.0 F 93 29 F F 実施例25 1.0 F 103 30 F F 実施例25 1.0 F 99 31 F F 実施例27 1.3 A4、D、F 92 31 A4、D、F H 実施例28 1.2 A4、D、F 98 20 A4、D、F </td <td>·</td> <td>(N/25mm)</td> <td>(-)</td> <td>(cd/lx/m²)</td> <td>(%)</td> <td>(—)</td> <td>(-)</td>	·	(N/25mm)	(-)	(cd/lx/m²)	(%)	(—)	(-)
実施例18 1.3 F 97 29 F F 実施例19 1.3 F 94 29 F F 実施例20 1.8 C 99 30 C H 実施例21 1.3 F 92 35 F F 実施例22 1.3 F 92 25 F F 実施例23 1.2 F 92 27 F F 実施例24 1.0 F 93 29 F F 実施例25 1.0 F 93 29 F F 実施例25 1.0 F 99 31 F F 実施例26 1.0 F 99 31 F F 実施例27 1.3 A4、D、F 92 31 A4、D、F H 実施例28 1.2 A4、D、F 98 20 A4、D、F H 実施例29 1.1 A4、D、F 97 30 A4、D、F H 実施例30 1.1 DorF 96 30 A4、D、F A4、D、F 実施例31 1.0 DorF 95 29 A4、D、F A4、D、F	実施例16	1.5	E	91	· 27	E	E
実施例19 1.3 F 94 29 F F 実施例20 1.8 C 99 30 C H 実施例21 1.3 F 92 35 F F 実施例22 1.3 F 92 25 F F 実施例22 1.3 F 92 27 F F 実施例23 1.2 F 92 27 F F 実施例24 1.0 F 93 29 F F 実施例24 1.0 F 93 29 F F 実施例25 1.0 F 103 30 F F 実施例26 1.0 F 99 31 F F 実施例27 1.3 A4、D、F 92 31 A4、D、F H 実施例28 1.2 A4、D、F 98 20 A4、D、F H 実施例29 1.1 A4、D、F 97 30 A4、D、F A4、D、F 実施例30 1.1 DorF 96 30	実施例17	1.2	E	90	28	E	E
実施例20 1.8 C 99 30 C H 実施例21 1.3 F 92 35 F F 実施例22 1.3 F 92 25 F F 実施例23 1.2 F 92 27 F F 実施例24 1.0 F 93 29 F F 実施例25 1.0 F 93 29 F F 実施例25 1.0 F 99 31 F F 実施例26 1.0 F 92 31 A4、D、F H 実施例27 1.3 A4、D、F 92 31 A4、D、F H 実施例28 1.2 A4、D、F 98 20 A4、D、F H 実施例29 1.1 A4、D、F 97 30 A4、D、F H 実施例30 1.1 Dor F 96 30 A4、D、F A4、D、F 実施例31 1.0 Dor F 95 29 A4、D、F A4、D、F	実施例18	1.3	F	97	29	F	F
実施例21 1.3 F 92 35 F F 実施例22 1.3 F 92 25 F F 実施例23 1.2 F 92 27 F F 実施例24 1.0 F 93 29 F F 実施例25 1.0 F 93 29 F F 実施例26 1.0 F 99 31 F F 実施例27 1.3 A4、D、F 92 31 A4、D、F H 実施例28 1.2 A4、D、F 98 20 A4、D、F H 実施例29 1.1 A4、D、F 97 30 A4、D、F H 実施例30 1.1 Dor F 96 30 A4、D、F A4、D、F 実施例31 1.0 Dor F 95 29 A4、D、F A4、D、F	実施例19	1.3	F	94	29	F	F
実施例22 1.3 F 92 25 F F 実施例23 1.2 F 92 27 F F 実施例24 1.0 F 93 29 F F 実施例25 1.0 F 103 30 F F 実施例26 1.0 F 99 31 F F 実施例27 1.3 A4、D、F 92 31 A4、D、F H 実施例28 1.2 A4、D、F 98 20 A4、D、F H 実施例29 1.1 A4、D、F 97 30 A4、D、F H 実施例30 1.1 Dor F 96 30 A4、D、F A4、D、F 実施例31 1.0 Dor F 95 29 A4、D、F A4、D、F	実施例20	1.8	С	99	30	С	Н
実施例23 1.2 F 92 27 F F 実施例24 1.0 F 93 29 F F 実施例25 1.0 F 103 30 F F 実施例26 1.0 F 99 31 F F 実施例27 1.3 A4、D、F 92 31 A4、D、F H 実施例28 1.2 A4、D、F 98 20 A4、D、F H 実施例29 1.1 A4、D、F 97 30 A4、D、F H 実施例30 1.1 Dor F 96 30 A4、D、F A4、D、F 実施例31 1.0 Dor F 95 29 A4、D、F A4、D、F	実施例21	1.3	F	92	35	F	F .
実施例24 1.0 F 93 29 F F 実施例25 1.0 F 103 30 F F 実施例26 1.0 F 99 31 F F 実施例27 1.3 A4、D、F 92 31 A4、D、F H 実施例28 1.2 A4、D、F 98 20 A4、D、F H 実施例29 1.1 A4、D、F 97 30 A4、D、F H 実施例30 1.1 Dor F 96 30 A4、D、F A4、D、F 実施例31 1.0 Dor F 95 29 A4、D、F A4、D、F	実施例22	1.3	F	92	25	F	F
実施例25 1.0 F 103 30 F F 実施例26 1.0 F 99 31 F F 実施例27 1.3 A4、D、F 92 31 A4、D、F H 実施例28 1.2 A4、D、F 98 20 A4、D、F H 実施例29 1.1 A4、D、F 97 30 A4、D、F H 実施例30 1.1 D or F 96 30 A4、D、F A4、D、F 実施例31 1.0 D or F 95 29 A4、D、F A4、D、F	実施例23	1.2	F	92	27	F	F
実施例26 1.0 F 99 31 F F 実施例27 1.3 A4、D、F 92 31 A4、D、F H 実施例28 1.2 A4、D、F 98 20 A4、D、F H 実施例29 1.1 A4、D、F 97 30 A4、D、F H 実施例30 1.1 Dor F 96 30 A4、D、F A4、D、F 実施例31 1.0 Dor F 95 29 A4、D、F A4、D、F	実施例24	1.0	F	93	29	F	F
実施例27 1.3 A4、D、F 92 31 A4、D、F H 実施例28 1.2 A4、D、F 98 20 A4、D、F H 実施例29 1.1 A4、D、F 97 30 A4、D、F H 実施例30 1.1 Dor F 96 30 A4、D、F A4、D、F 実施例31 1.0 Dor F 95 29 A4、D、F A4、D、F	実施例25	1.0	F	103	30	F	F
実施例28 1.2 A4、D、F 98 20 A4、D、F H 実施例29 1.1 A4、D、F 97 30 A4、D、F H 実施例30 1.1 D or F 96 30 A4、D、F A4、D、F 実施例31 1.0 D or F 95 29 A4、D、F A4、D、F	実施例26	1.0	F	99	31	F	F
実施例29 1.1 A4、D、F 97 30 A4、D、F H 実施例30 1.1 D or F 96 30 A4、D、F A4、D、F 実施例31 1.0 D or F 95 29 A4、D、F A4、D、F	実施例27	1.3	A4.D.F	92	31	A4、D、F	Н
実施例30 1.1 D or F 96 30 A4、D、F A4、D、F 実施例31 1.0 D or F 95 29 A4、D、F A4、D、F	実施例28	1.2	A4,D,F	98	20	A4,D,F	Н
実施例31 1.0 D or F 95 29 A4、D、F A4、D、F	実施例29	1.1	A4、D、F	97	30	A4.D.F	Н
	実施例30	1.1	DorF	. 96	30	A4.D.F	. A4, D, F
実施例32 0.9 D or F 92 27 A4、D、F A4、D、F	実施例31	1.0	DorF	95	29	A4.D.F	A4.D.F
	実施例32	0.9	DorF	92	27	A4,D,F	A4.D.F

5 産業上の利用可能性

道路標識、工事標識等の標識類、自動車やオートバイ等の車両のナンバープレート類、 衣料、救命具等の安全資材類、看板等のマーキング、各種の認証ステッカー類、可視光、 レーザー光あるいは赤外光反射型センサー類に用いる反射板等において有用な改竄防止効 果を示す再帰反射シートを提供できる。

10 詳しくは、本発明は各種の認証ステッカー類等に用いる再帰反射シートに関して、一旦

基材に貼付した再帰反射シートを引き剥がして他に転用しようとした際に、該再帰反射シートに脂環式ポリオレフィン樹脂またはアクリル樹脂、セルロース誘導体、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキッド樹脂、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂またはそれらの混合物からなる焦点形成層が設けてあるために、ガラス球と焦点形成層が、又は、焦点形成層間、又は焦点形成層と鏡面形成層が分離するために、再帰反射性能を喪失す再帰反射シートを提供できる。

5

請求の範囲

- 1. 少なくとも、多数の微小ガラス球(3)、該ガラス球(3)を保持する光透過性の樹脂からなる保持層(2)、入射した光を反射する鏡面反射層(6)、該ガラス球(3)と 該鏡面反射層(6)の間に設置された少なくとも一層の光透過性の樹脂からなる焦点形成層(4)、および該鏡面反射層(6)からなる封入レンズ型再帰反射シートにおいて、更に該再帰反射シートの鏡面反射層(6)の下部に接着剤層(7)を設け、該接着剤層(7)を介して基材(8)に貼着される該再帰反射シートであって、上記の再帰反射シートを該基材(8)から剥離しようとすると、該焦点形成層(4)が、該ガラス球(3)お よび/または該保持層(2)と層間剥離するかおよび/または該焦点形成層(4)が破壊し、それによって、再帰反射性能が損傷ないし喪失するように構成されていることを特徴とする再帰反射シート。
 - 2. 該焦点形成層(4)と該ガラス球(3)との層間剥離強度および/または該焦点形成層(4)の破壊剥離強度が0. 1~15N/25mmである請求項1に記載の再帰反射シート。
 - 3. 該焦点形成層 (4) を構成する樹脂が、脂環式ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、セルロース誘導体、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキッド樹脂、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂またはそれらの2種以上の混合物である請求項1または2に記載の再帰反射シート。
- 20 4. 該焦点形成層(4)を構成する脂環式ポリオレフィン樹脂がシクロペンタン系樹脂 (化学式1a、1b、1c)、ビニルシクロペンタン系樹脂(化学式2a)、ビニルシクロペンタンノルボルネン系樹脂(化学式2b)、シクロヘキサジエン系樹脂(化学式3a)、またはシクロヘキサン系樹脂(化学式3b)である請求項1~3のいずれかに記載の再帰反射シート。

15

$$(1a)$$

$$(R_1)_p$$

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & CH_{\overline{2}} CH_{\overline{2}} \\
\hline
 & R_{2} \\
\hline
 & R_{3}
\end{array}$$
(2b)

 $(R_1, R_2, R_3, R_4, 及びR_5$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、シアノ基、シクロヘキシル基、またはアルキルカルボキシレート基であり、nは数平均重合度を示す)

5. 該焦点形成層 (4) を構成するアクリル樹脂が下記化学式 (4) で示される脂環式ア 5 クリル樹脂

$$-\left[-CH_{2} \stackrel{R_{6}}{c} - \right]_{n} \\
\stackrel{C}{c} - 0 - R_{7} \tag{4}$$

(nは数平均重合度を示す)

 $(R_6$ は水素原子、メチル基、 R_7 はシクロヘキシル基、下記 化学式 (4-1)、又は化学式 (4-2) で示される基を示す)



10

である請求項1~3のいずれかに記載の再帰反射シート。

- 6. シクロペンタン系樹脂(化学式 1a)の置換基(R_1) $_p$ が(pは 0 又は 1 を示す)で、pが 1 の場合はシクロヘキシル基である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の再帰反射シート。
- 15 7. ビニルシクロペンタン系樹脂(化学式 2a)、およびビニルシクロペンタノルボルネン系樹脂(化学式 2b)の置換基 R_2 及び R_3 の、アルキル基はメチル基($-CH_3$)であって、アルキルカルボキシレート基が、メチルカルボキシレート基($-COOCH_3$)、エチルカルボキシレート基($-COOC_2H_5$)、シクロヘキシルカルボキシレート基($-COO(c-C_6H_5)$)、またはn-ブチルカルボキシレート基($-COO(n-C_4H_5)$)である請求項 $1\sim 4$ のいずれかに記載の再帰反射シート。

8. 化学式3aおよび3bが1,3-シクロヘキサジエン樹脂、またはシクロヘキサン樹脂である請求項1~4のいずれかに記載の再帰反射シート。

9. セルロース誘導体がセルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートまたはセルロースアセテートブチレートのいずれかまたはそれらの2種以上の混合物であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の再帰反射シート。

5

- 10. 該再帰反射シートの該保持層(2)の上に光透過性の樹脂からなる表面層(1)が設置されていることを特徴とする請求項1~9のいずれかに記載の再帰反射シート。
- 11. 該表面層(1) および/または該保持層(2) を構成する樹脂が、アクリル樹脂、アルキッド樹脂またはポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1~10のいずれかに記載の再帰反射シート。
 - 12. 2層以上の焦点形成層を有し、少なくとも1層の焦点形成層 (4) を構成する樹脂が、アクリル樹脂、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂またはそれらの2種以上の混合物であることを特徴とする請求項1~11のいずれかに記載の再帰反射シート。
- 13. 該焦点形成層(4)と該ガラス球(3)および/または該保持層(2)および/または他の焦点形成層との間の剥離強度、または、該焦点形成層(4)の破壊による剥離強度が、該再帰反射シートの接着剤層(7)の基材(8)に対する剥離強度よりも2ニュートン(N)/25mm以上小さいことを特徴とする請求項1~12に記載の再帰反射シート。
- 14. 該焦点形成層(4)を形成する脂環式ポリオレフィン樹脂または脂環式アクリル樹 20 脂またはセルロース誘導体の吸湿後の寸法変化率が 0. 2%以下であることを特徴とする 請求項 1~13に記載の再帰反射シート。
 - 15. 該焦点形成層 (4) を形成する樹脂が、ガラス転移温度 (Tg) が95~190℃ の脂環式ポリオレフィン樹脂またはセルロース誘導体であることを特徴とする請求項1~4又は6~14のいずれかに記載の再帰反射シート。
- 25 16. 該焦点形成層 (4) を形成する樹脂が、ガラス転移温度 (Tg) が0~190℃の アクリル樹脂であることを特徴とする請求項1~3、5または10~13のいずれかに記載の再帰反射シート。

17. 該焦点形成層 (4) を形構成する樹脂が、ガラス転移温度 (Tg) が95~19 0℃の脂環式アクリル樹脂あることを特徴とする請求項1~3、5または10~13のいずれかに記載の再帰反射シート。

- 18. 該焦点形成層(4)を形成する樹脂が、ガラス転移温度(Tg)が20~120℃
 のポリウレタン樹脂であることを特徴とする請求項1~3または10~13のいずれかに 記載の再帰反射シート。
 - 19. 該焦点形成層(4)を形成する樹脂が、ガラス転移温度(Tg)が-30~12 0℃のポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1~3または10~13のいずれ かに記載の再帰反射シート。
- 10 20. 該焦点形成層(4)を形成するポリエステル樹脂がアルキッド樹脂であり、そのガラス転移温度(Tg)が50~120℃あることを特徴とする請求項1~3または10~13のいずれかに記載の再帰反射シート。
 - 21. 該焦点形成層 (4) を形成する樹脂が、ガラス転移温度 (Tg) が50~110℃ のブチラール樹脂、特にポリビニルブチラール樹脂であることを特徴とする請求項1~3
- 15 または10~13のいずれかに記載の再帰反射シート。
 - 22. 該焦点形成層 (4) を形成する樹脂の全光線透過率が $75\sim98\%$ であることを特徴とする請求項 $1\sim21$ のいずれかに記載の再帰反射シート。
 - 23. 該再帰反射シートの引張破断時の伸びが36%以下であることを特徴とする請求項1~22に記載の再帰反射シート。
- 20 24. 該再帰反射シートの引張破断時の伸びが30%以下であることを特徴とする請求項23に記載の再帰反射シート。
 - 25. 該焦点形成層(4a)が焦点形成層(4)中に部分的に形成されていることを特徴とする請求項1~24に記載の再帰反射シート。
- 26. 前記部分的に設置された焦点形成層 (4a) が該ガラス球 (3) および/または該 25 保持層 (2) に対して独立領域として形成されていることを特徴とする請求項 25 に記載 の再帰反射シート。
 - 27. 前記部分的に設置された焦点形成層 (4a) を形成する独立領域の大きさが25~400mm²であることを特徴とする請求項25に記載の再帰反射シート。

28. 少なくとも、多数の微小ガラス球 (3)、該ガラス球 (3)を保持する光透過性の 樹脂からなる保持層 (2)、入射した光を反射する鏡面反射層 (6)、該ガラス球 (3) と該鏡面反射層 (6)の間に設置された光透過性の焦点形成層 (4)、および該鏡面反射 層 (6)の下部に設けられた接着剤層 (7)を介して基材 (8)に貼着される再帰反射シ ートにおいて、該焦点形成層 (4)が少なくとも二層の焦点形成層 (4 a、4

b、・・・)からなり、ガラス球(3)及び保持層(2)に接していない焦点形成層の少なくとも一層が含シリコン化合物を含む層であり、該再帰反射シートを該基材から剥離を試みた際に、該含シリコン化合物を含む焦点形成層と接する層との間で層間剥離するかおよび/または含シリコン化合物を含む少なくとも一層の焦点形成層が破壊し、それによって、再帰反射性能が損傷ないし喪失するように構成されていることを特徴とする再帰反射シート。

5

20

- 29. 該含シリコン化合物が、シリコン系樹脂またはシラン系化合物を少なくとも1種類以上含んでなることを特徴とする請求項28に記載の再帰反射シート。
- 30. 該シリコン系樹脂が、シリコーン系樹脂またはシリコン変性樹脂であることを特徴 とする請求項29に記載の再帰反射シート。
 - 31. 該シリコーン系樹脂が、ジメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン、ジフェニルシリコーン、メチルハイドロジェンシリコーン、アルキル変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、フッ素変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、カルボキシル変性シリコーン等の変性又は非変性のシリコーン系樹脂であることを特徴とする請求項30に記載の再帰反射シート。
 - 32. 該シリコン変性樹脂が、アルキッドシリコーンワニス、エポキシシリコーンワニス、ウレタンシリコーンワニス、アクリルシリコーンワニス、ポリエステル変性ワニス等の主鎖が樹脂で、側鎖又は末端にシリコンを含有する樹脂であることを特徴とする請求項30に記載の再帰反射シート。
- 25 33. 該シラン系化合物が、ビニル系シラン、エポキシ系シラン、スチリル系シラン、メタクリロキシ系シラン、アクリロキシ系シラン、アミノ系シラン、ウレイド系シラン、クロロプロピル系シラン、メルカプト系シラン、スルフィド系シラン、イソシアネート系シラン等のシラン化合物であることを特徴とする請求項29記載の再帰反射シート。

34. 該ガラス球及び保持層に接しない少なくとも一層の焦点形成層を形成する化合物が、含シリコン化合物と、脂環式ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、セルロース誘導体、フッ素系樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキッド樹脂、ブチラール樹脂、ポリエステル樹脂のいずれかの樹脂との共重合体または混合物であることを特徴とする請求項28~33のいずれかに記載の再帰反射シート。

35. 該焦点形成層 (4) が三層からなり、ガラス球及び保持層に接する焦点形成層 (4 a) がアクリル系樹脂であり、第二の焦点形成層 (4 b) がアクリルシリコン化合物とアクリル樹脂の混合物であり、鏡面反射層と接する焦点形成層 (4 c) が、アクリルシリコン化合物と脂環式ポリオレフィン樹脂の混合物を全面または部分的に設置されていることを特徴とする請求項28~33のいずれかに記載の再帰反射シート。

10

36. 該焦点形成層(4)が三層からなり、ガラス球及び保持層に接する焦点形成層(4 a)がアクリル系樹脂であり、第二の焦点形成層(4 b)がアクリルシリコン化合物と脂環式ポリオレフィン樹脂の混合物を全面または部分的に設置されたものであり、鏡面反射 層と接する焦点形成層(4 c)が、アクリルシリコン化合物とアクリル樹脂の混合物であることを特徴とする請求項28~33のいずれかに記載の再帰反射シート。

Fig. 1

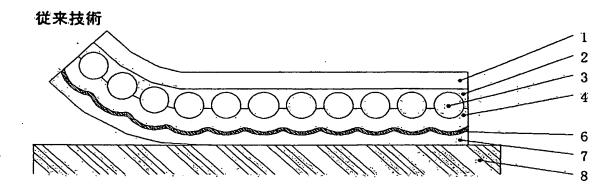


Fig. 2

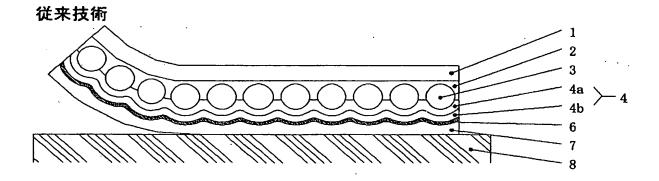


Fig. 3

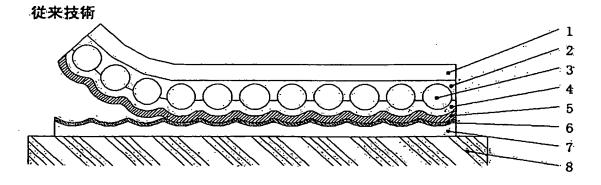


Fig. 4

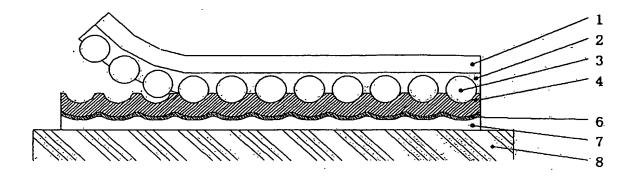


Fig. 5

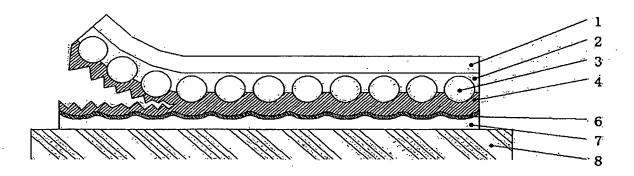


Fig. 6

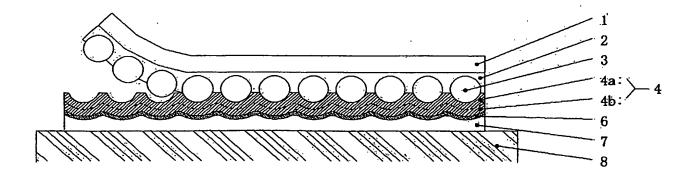


Fig. 7

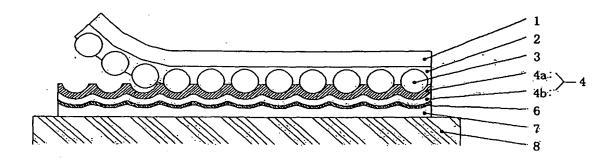


Fig. 8

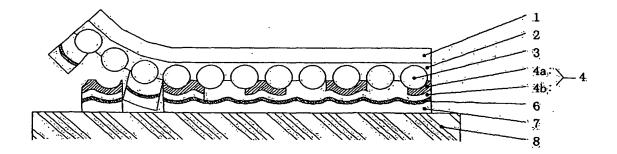


Fig. 9

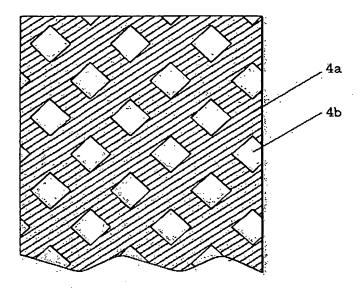


Fig. 10

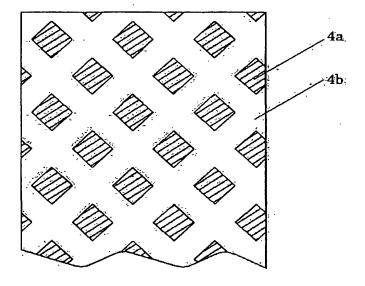


Fig. 11

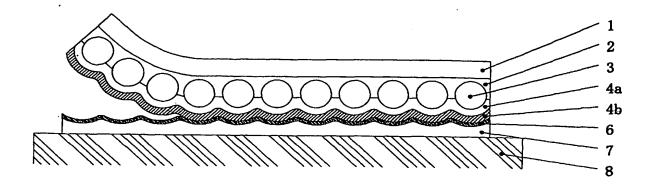


Fig. 12

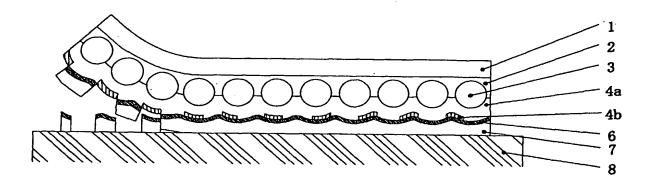


Fig. 13

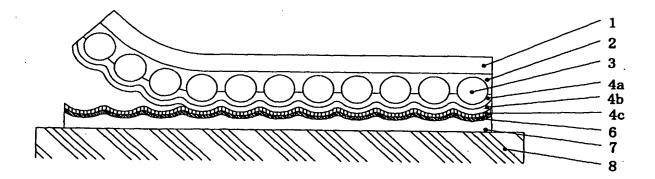


Fig. 14

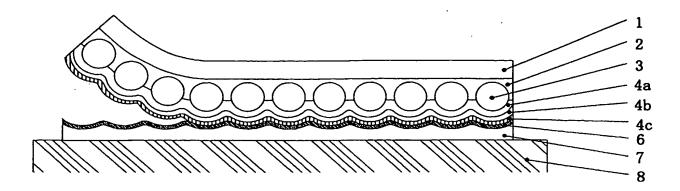


Fig. 15

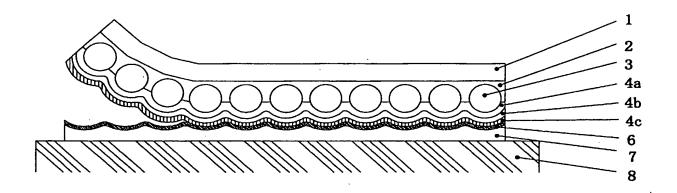


Fig. 16

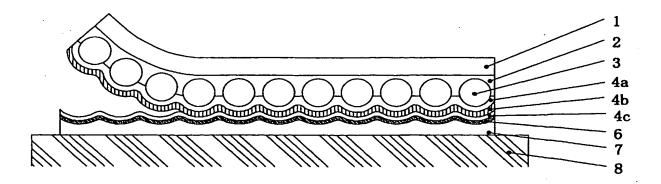


Fig. 17

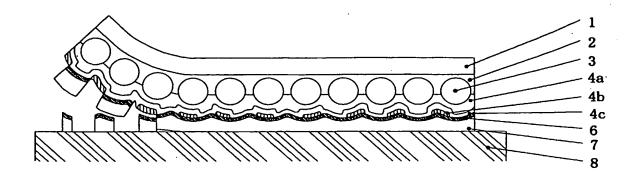
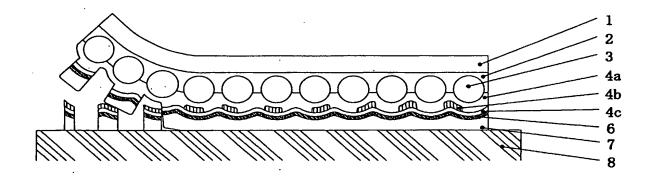


Fig. 18



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/302790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G02B5/128(2006.01), B32B5/16(2006.01), B32B7/02(2006.01)					
According to International Patent Classification (IPC) or to	both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED					
Minimum documentation searched (classification system f G02B5/128(2006.01), B32B5/16(200	bllowed by classification symbols) 6.01), B32B7/02(2006.01)				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006					
Electronic data base consulted during the international sea	rch (name of data base and, where practicable, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category* Citation of document, with indicate	on, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.				
Fig. 9 (Family: none) Y JP 2005-24990 A (Nippolate), Ltd.), A 27 January, 2005 (27.	22-24 2004], [0035] to [0038]; 22-24 4-8,14-21, 25-36 2000 Carbide Industries Co., 21.05), 21.05), 21.05), 21.05), 22-24 21.05), 22-24 23-36				
Further documents are listed in the continuation of l	Box C. See patent family annex.				
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not conbe of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the interdate "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or cited to establish the publication date of another citation of special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or othe document published prior to the international filing date but be priority date claimed Date of the actual completion of the international search 27 April, 2006 (27.04.06)	atter document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention attional filing "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination				
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/302790

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
Y A	EP 1225554 Al (3M Innovative Properties Co.), 24 July, 2002 (24.07.02), Par. Nos. [0026] to [0033], [0044] to [0045]; Fig. 1 & JP 2004-519722 A	1-3,9-13, 22-24 4-8,14-21, 25-36	
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility	1-3,9-13, 22-24	
A	Model Application No. 117285/1979(Laid-open No. 35659/1981) (Seibu Porima Kasei Kabushiki Kaisha), 06 April, 1981 (06.04.81), Page 2, line 7 to page 9, line 12; Figs. 3, 4 (Family: none)	4-8,14-21, 25-36	
Y	WO 98/22837 A1 (MINNESOTA MINING AND	1-3,9-13,	
A	MANUFACTURING CO.), 28 May, 1998 (28.05.98), Page 6, line 11 to page 7, line 10; Fig. 1 & JP 10-153701 A	22-24 4-8,14-21, 25-36	
		·	

国際調査報告

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int.Cl. G02B5/128(2006.01), B32B5/16(2006.01), B32B7/02(2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. G02B5/128 (2006.01), B32B5/16 (2006.01), B32B7/02 (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2006年

日本国実用新案登録公報

1996-2006年

日本国登録実用新案公報

1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

	o と a w o y to	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-29012 A(株式会社資生堂)2003.01.29, [0002]-[0004], [0035]-[0038], 図 9(ファミリーなし)	1-3, 9-13, 22-24
A		4-8, 14-21, 25-36

▼ C欄の続きにも文献が列挙されている。

「 パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す。
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用す る文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの

3271

「&」同一パテントファミリー文献

電話番号 03-3581-1101 内線

 国際調査を完了した日
 国際調査報告の発送日

 27.04.2006
 16.05.2006

 国際調査機関の名称及びあて先日本国特許庁(ISA/JP) 新便番号100-8915
 特許庁審査官(権限のある職員) 谷山 稔男

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (2005年4月)

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

国際調査報告

C(続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2005-24990 A (日本カーバイド工業株式会社) 2005.01.27, [0045], [0051]-[0056], [0060]-[0063], [0075]-[0080], 図 1 (ファミリーなし)	1-3, 9-13, 22-24
. A		4-8, 14-21, 25-36
Y	EP 1225554 A1 (3M Innovative Properties Company) 2002.07.24, [0026] - [0033], [0044] - [0045], Fig.1 & JP 2004-519722 A	1-3, 9-13, 22-24
Α		4-8, 14-21, 25-36
Y	日本国実用新案登録出願 54·117285 号(日本国実用新案登録出願公開 56·35659 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を記録したマイクロフィルム(西部ポリマ化成株式会社)1981.04.06, 2ペー	1-3, 9-13, 22-24
A	ジ7行-9ページ12行,第3図,第4図(ファミリーなし)	4-8, 14-21, 25-36
Y	WO 98/22837 A1(MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY)1998.05.28,6ページ11 行-7 ページ10 行,Fig.1 & JP 10-153701 A	1-3, 9-13, 22-24
A		4-8, 14-21, 25-36